

# Rapšu eļļas metilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori nātrija metilāta katalīzes apstākļos

Kristaps Malins<sup>1</sup>, Valdis Kampars<sup>2</sup>, Janis Brinks<sup>3</sup>, Tatjana Rusakova<sup>4</sup>, Zane Sustere<sup>5</sup>,  
<sup>1-5</sup>Rīga Technical university

**Kopsavilkums:** Biodīzeļdegvielu iegūšanā par reakcijas katalizatoriem parasti izmanto sārnu metālu hidroksīdus vai to alkoholātus. Sārnu metālu alkoholātu (aktivitāte uz pāresterificēšanās reakcijas procesu ir augstāka nekā to pašu sārnu metālu hidroksīdiem. Turpretī reakcijā ar augu eļļā esošajām brīvajām taukskābēm hidroksīdi veido ziepes un ūdeni, bet attiecīgi reakcijā ar alkoholātiem ziepes un spirtu, kurš tālāk var piedalīties biodīzeļdegvielas veidošanās reakcijā. Izdalītais ūdens hidroksīda gadījumā nelabvēlīgi ietekmē biodīzeļdegvielas iegūšanas procesu hidrolizējot triglicerīdus. Veidojas liels daudzums ziepju, kuras apgrūtina reakcijas masas maisīšanu, samazina produkta iznākumu un tīrību. Triglicerīdu, spirta un katalizatora koncentrāciju, kā arī temperatūras un reakcijas laika ietekmes izpēte uz pāresterificēšanās procesu un tā optimizācija ir viens no veidiem kā radīt ekonomisko efektu biodīzeļdegvielas iegūšanā. Lai noskaidrotu RME (rapšu eļļas metilesteru) iegūšanas reakcijas apstākļus no rafinētas rapšu eļļas, veiktas eksperimentu virknes par pamatu izmantojot rūpnieciskajiem procesiem raksturīgus apstākļus. Darbā noskaidrots, ka eksperimenta apstākļos laika intervālā līdz 180 min RME koncentrācija rapšu eļļas slānī ir tieši proporcionāla RME iznākumam. Sakarību raksturo vienādojums  $Y=1.00298 \times C-3.650$  ( $r=0.974$ ), kur  $Y$  - RME iznākums, bet  $C$  - RME saturs eļļas slānī. Izpētīts, ka palielinot metanola molāro attiecību (no 3.2 līdz 7.0 moliem pret rapšu eļļu),  $\text{NaOCH}_3$  koncentrāciju (no 0.25 līdz 2.5 masas % no rapšu eļļas) un reakcijas temperatūru (no 30 līdz 80 °C) palielinās līdzsvara iestāšanās ātrums un RME iznākums attiecīgi pieaug par 2.0, 11.0 un 3.0%. Periodisku procesu realizācijai ieteicamā reakcijas temperatūra ir 40 - 50°C, metanola molārā attiecība 4.0 moli un  $\text{NaOH}$  koncentrāciju 0.75%, izmantojot nepārtrauktus procesus reakciju efektīvi būtu realizēt augstākā temperatūrā ar mazākiem katalizatora un metanola daudzumiem.

**Atslēgas vārdi:** Rapšu eļļas metilesteris, pāresterificēšana, kinētika, esteru saturs, optimizācija

## I. IEVADS

Biodīzeļdegviela ir augstāko taukskābju alkilesteru šķīdums vai maisījums, kurš iegūstams no jebkuras izejvielas, kura sastāvā ietilpst augstākās taukskābes, reakcijā ar spirtiem, izmantojot katalizatoru klātbūtni vai bezkatalizatoru tehnoloģiju [1]. Pirms vairāk nekā 100 gadiem *Rudolf Diesel* ieteica biodīzeļdegvielu, lietojot kā plaša pielietojuma iekšdedzes dīzeļdzinēju degvielu tomēr plašu pielietojumu tā sāka iegūt tikai sākot no 1980-tajiem gadiem, lai samazinātu kaitīgo siltumnīcas efekta gāzu emisiju un paplašinātu biodegvielu iegūšanas izejvielu bāzi [2,3]. Kopš

biodīzeļdegviela ir iekarojusi daudzu Pasaules valstu, kā arī Latvijas tirgu, pieprasījums pēc tās katru gadu ievērojami pieaug un rodas jauni pētījumu virzieni, kas saistīti ar biodīzeļdegvielu procesu izpēti un iegūšanas tehnoloģiju optimizāciju [4].

Biodīzeļdegvielu iegūšanā par reakcijas katalizatoriem parasti izmanto sārnu metālu hidroksīdus vai to alkoholātus [5-8]. Sārnu metālu alkoholātu katalītiskā ietekme uz pāresterificēšanās reakcijas procesu ir augstāka nekā to pašu sārnu metālu hidroksīdiem [9,10]. Turpretī reakcijā ar augu eļļā esošajām taukskābēm hidroksīdi veido ziepes un ūdeni, bet attiecīgi reakcijā ar alkoholātiem - ziepes un spirtu, kurš tālāk var piedalīties biodīzeļdegvielas veidošanās reakcijā [11]. Izdalītais ūdens hidroksīda gadījumā nelabvēlīgi ietekmē biodīzeļdegvielas iegūšanas procesu hidrolizējot triglicerīdus. Veidojas liels daudzums ziepju, kuras apgrūtina reakcijas masas maisīšanu, samazina produkta iznākumu un tīrību [12,13]. Lai noskaidrotu nātrija metilāta un metanola koncentrācijas, kā arī temperatūras un reakcijas laika ietekmi uz RME (rapšu eļļas metilesteru) iegūšanas procesa norisi par izejvielu izmantojot rafinētu rapšu eļļu veiktas eksperimentu virknes, izmantojot rūpnieciskajiem procesiem [14] raksturīgus apstākļus.

## II. MATERIĀLI UN METODES

Biodīzeļdegvielas iegūšanai izmantojām rafinētu rapšu eļļu (no SIA „Iecavnieks”). Lai noskaidrotu temperatūras,  $\text{NaOCH}_3$  koncentrācijas un metanola un eļļas molārās attiecības ietekmi uz rapšu eļļas metilesteru iegūšanas procesu, tika sastādīts eksperimentu plāns atbilstoši 1. tabulai. Eksperimentālajā darbā tika izmantota mainīgo faktoru ietekmes pētīšanas metodika, kura līdzīga publicētajai [15]. Eksperimentu virknes katrs eksperimentālais paraugs tika iegūts, to ik pēc noteiktā laika (skatīt 1. tabulu) izsūcot (5 ml) no reakcijas masas ar speciālu tam paredzētu vienreiz lietojamu polietilēna pipeti. Visu eksperimentu virkņu reakciju masu maisīšanas ātrums tika saglabāts konstants (1200 apgr min<sup>-1</sup>). Katra eksperimentālā parauga noņemšanas laiks tika mērīts ar hronometru un tā atskaite tika uzsākta, kad reakcijas masai tika pievienots viss nepieciešamais  $\text{NaOCH}_3$  šķīdums metanolā. Laika kļūda nepārsniedz 5 sekundes, bet maksimālā temperatūras svārstība  $\pm 1$  °C (izmantots termoregulators ar precizitāti  $\pm 0.1$  °C). Pēc parauga noņemšanas to spēcīgi saskalina ar 30 ml destilēta ūdens, kurā izšķīdināta sālsskābe

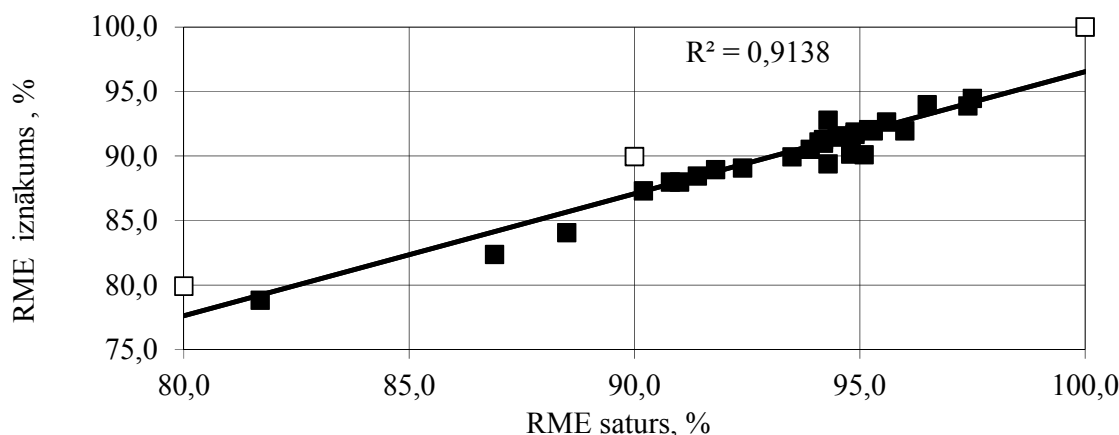
tādā koncentrācijā, lai neitralizētu sārma paliekas līdz neitrālai videi. Šādi tiek nodrošināta pāresterificēšanās reakcijas apstādīnāšana. Pēc neitralizēšanas emulsiju ievieto uz 10 min termostatā (60 °C), lai nostādīnātos slāņi. Kad emulsija nostādīnājusies, nodala augšējo eļļas slāni, tad no tā 10 minūšu laikā atdestilē ūdens un metanola paliekas ar rotācijas ietvaicētāju 900 Pa spiedienā 90 °C temperatūrā. RME iznākuma noteikšanai tika realizēti atsevišķi eksperimenti, saglabājot nemainīgus visus reakcijas apstākļus, bet palielinot

rapšu eļļas daudzumu līdz 100 g (reakcija veikta 250 ml apaļkolbā). Pēc attīrīšanas tika noteikts RME saturs un eļļas slāņa masa. RME saturu noteica ar kompānijas *Thermo Electron Company* infrasarkanā spektrometru *Nicolet 5700 FT-IR* ar daudzkārtējās atstarošanas palīgierīci *Smart multi bounce HATR*. Lai izstrādātu kontroles metodi kvantitatīvai RME noteikšanai rapšu eļļas un RME maisījumos, tika lietota *TQ Analyst* programmatūra. Tika pagatavoti kalibrēšanas maisījumi ar RME saturu no 30 līdz 100% (m/m%).

1. TABULA

RME IEGŪŠANAS APSTĀKĻU PĒTĪŠANAS EKSPERIMENTU PLĀNS, RME SATURS, EĻĻAS SLĀŅA MASA, UN TEORĒTISKIE PARAMETRI 80-100% DIAPAZONĀ

RME iznākuma noteikšanas laiks, min no reakcijas sākuma	NaOCH <sub>3</sub> koncentrācija, % no eļļas masas	Metanola un eļļas molārā attiecība	Reakcijas temperatūra, °C	Esteru saturs, %	Eļļas slāņa masa, g
Aprēķinātie teorētiskie parametri					
				80.00	100.34
				90.00	100.39
				100.00	100.43
Eksperimentālie rezultāti					
60	0.75	3.2	60	90.20	97.20
180	0.75	3.2	60	93.50	96.60
60	0.75	3.5	60	91.80	97.30
180	0.75	3.5	60	93.90	96.80
60	0.75	4.0	60	94.50	97.20
180	0.75	4.0	60	94.90	97.00
60	0.75	4.5 - 7.0	60	94.80	95.50
180	0.75	4.5 - 7.0	60	95.60	97.30
60	0.25	4.0	60	81.70	96.90
180	0.25	4.0	60	86.90	95.20
60	0.50	4.0	60	90.80	97.30
180	0.50	4.0	60	94.20	97.00
60	0.75	4.0	60	94.30	98.80
180	0.75	4.0	60	94.80	95.70
60	1.0 - 1.25	4.0	60	95.20	97.10
180	1.0 - 1.25	4.0	60	95.30	96.90
60	1.5 - 1.75	4.0	60	95.10	95.14
180	1.5 - 1.75	4.0	60	94.90	97.20
60	2.0 - 2.25	4.0	60	96.00	96.20
180	2.0 - 2.25	4.0	60	96.50	97.80
60	2.50	4.0	60	97.40	96.80
180	2.50	4.0	60	97.50	97.30
60	0.75	4.0	30	88.50	95.40
180	0.75	4.0	30	91.40	97.20
60	0.75	4.0	40	91.00	97.10
180	0.75	4.0	40	94.20	97.30
60	0.75	4.0	50	92.40	96.80
180	0.75	4.0	50	94.60	97.20
60	0.75	4.0	60	94.30	95.20
180	0.75	4.0	60	94.70	97.10
60	0.75	4.0	70 - 80	94.10	97.20
180	0.75	4.0	70 - 80	94.80	96.90



1. att. Sakarība starp RME iznākumu un RME saturu eļļas slānī.

Lai noteiktu RME procentuālo daudzumu rapšu eļļas un RME maisījumos, izmanto Bēra likuma algoritmu un spektrālo joslu pie 6968,6 nm ar bāzes līniju starp punktiem 6816,6 un 7107,3 nm līdzīgi kā publicētajos darbos [16-17].

### III. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

Izpētot pāresterificēšanas reakcijas kinētiku un mainīgo faktoru ietekmi uz biodīzeļdegvielas procesu, iespējams iegūt maksimālu produkta iznākumu ar minimālu izejvielu, laika un energoresursu patēriņu [18]. Lai izpētītu rapšu eļļas pāresterificēšanas procesu kā mainīgie faktori tika izvēlēti NaOCH<sub>3</sub> koncentrācija, metanola molārā attiecība pret eļļu, reakcijas temperatūra un laiks. Par reakcijas norises kontroles parametru tika izvēlēts RME saturs eļļas slānī pēc reakcijas blakusproduktu un citu piemaisījumu atdalīšanas [15].

Lai noskaidrotu, vai RME saturs eļļas slānī adekvāti reprezentē reakcijas norisi, tika veikta RME iznākuma noteikšanas rezultātu analīze. Tā kā eļļas slāņa masas precīza noteikšana ir ļoti darbietilpīgs, sarežģīts un potenciāli kļūdas radošs process, tad ļoti svarīgi bija noskaidrot, vai reakcijas norisi laika intervālā līdz 180 minūtēm nevar raksturot, nosakot tikai RME saturu eļļas slānī, ko ātri var izdarīt ar izstrādātās FTIR metodes palīdzību. 1. Tabulā apkopoti dati par teorētiski aprēķināto un eksperimentāli divos izvēlētajos punktos (ar reakcijas laiku 60 un 180 min) noteikto RME saturu eļļas slānī un šī slāņa masu. Aprēķinos izmantotā rapšu eļļas vidējā molmasa tika noteikta eksperimentāli pēc pārziepjošanas skaitļa, ņemot vērā rapšu eļļas trīs taukskābju un vienu glicerīna molekulas daļu triglicerīdā. Aprēķinātā molmasa sastādīja 932.0 g mol<sup>-1</sup> un tā ir līdzīga publicētajai [19].

Reakcijas norises raksturošanai būtu jāizmanto RME iznākums (%), kuru var atrast reizinot eļļas slāņa masu ar RME saturu (%) tajā un dalot ar teorētiski sagaidāmo iznākumu pie attiecīgās rapšu eļļas konversijas pakāpes (skatīt. 1. vienādojumu):

$$Y = \frac{100}{Y_{\text{teor}}} \times M \times C \quad (1)$$

kur

$Y$  - RME iznākums, %;

$M$  - eļļas slāņa masa, g;

$C$  - RME saturs eļļas slānī, %;

$Y_{\text{teor}}$  - teorētiski sagaidāmais RME iznākums pie attiecīgās rapšu eļļas konversijas pakāpes.

Kā liecina 1. attēls, eksistē lineāra korelācija ( $r = 0.974$ ) starp RME iznākumu un RME saturu eļļas slānī, pie kam eksperimentālie punkti novietojas zem līnijas, ko veido trīs teorētiski aprēķinātie punkti pie 80, 90 un 100% lielas rapšu eļļas konversijas.

Tādējādi var uzskatīt par eksperimentāli viennozīmīgi pierādītu faktu to, ka reakcijas norisi vismaz dotajos reakcijas apstākļos var reprezentēt tikai ar RME saturu eļļas slānī. Lai spriestu par iegūtās linearitātes vispārīgo raksturu vai izmantošanas ierobežojumiem, nepieciešami papildus pētījumi, taču eksperimenta apstākļos eksistē lineāra sakarība (skatīt 2. vienādojumu),

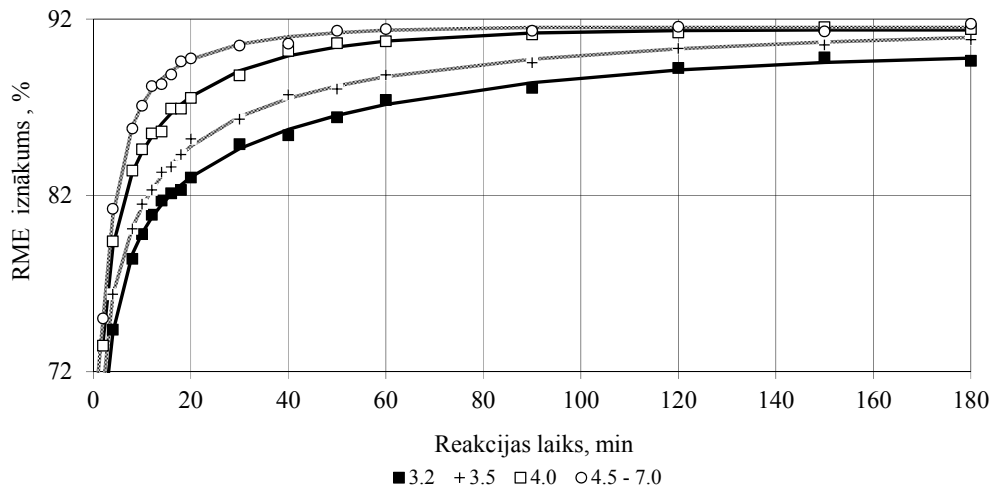
$$Y = 1.00298 \times C - 3.650 \quad (2)$$

kur

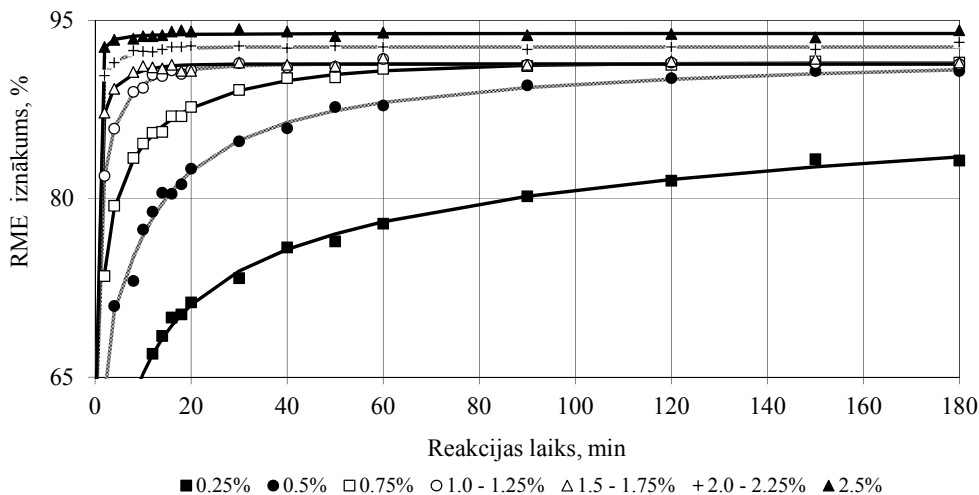
$C$  - RME saturs eļļas slānī, %;

$Y$  - RME iznākums, %.

kas ļauj no eksperimentāli noteiktajām vērtībām izrēķināt  $Y$  vērtības. Izmantojot šo vienādojumu var aprēķināt, ka rapšu eļļas 80-100 % konversijas apgabalā RME saturs eļļas slānī ir augstāks par RME iznākumu un šī starpība nepārsniedz 3.30%, kas praktiski neizmaina ar  $C$  vērtību palīdzību iegūto kinētisko līkņu formu. Aprēķinos tika izmantota Gausa mazāko kvadrātu metode un aproksimācijas ticamību raksturo Pīrsona korelācijas koeficients ( $r = 0.974$ ).



2. att. Metanola un eļļas molāro attiecību ietekme uz RME iegūšanas procesu.

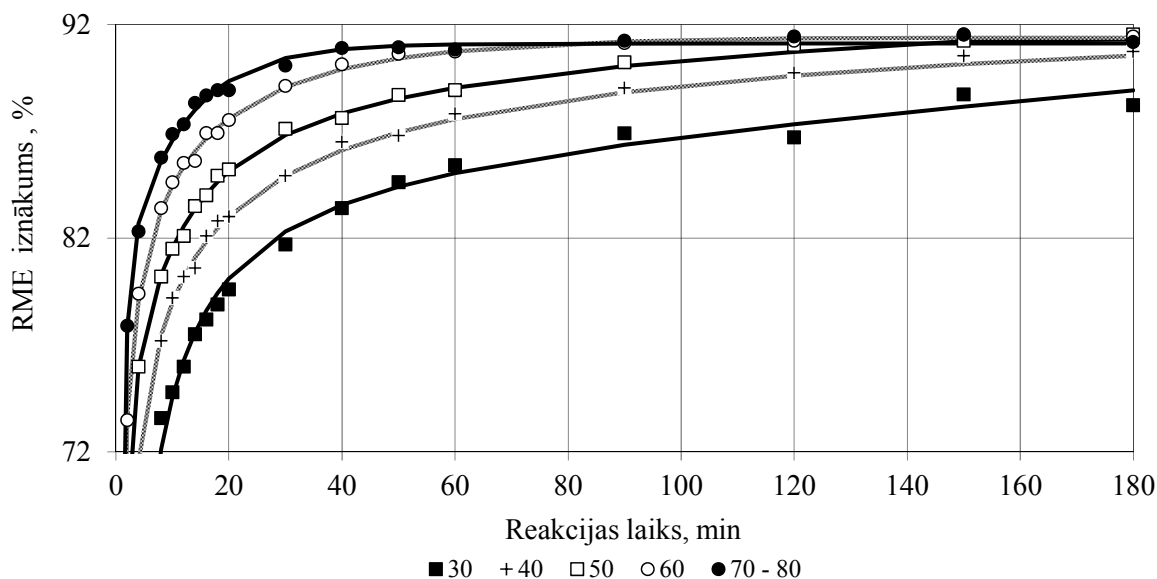
3. att. NaOCH<sub>3</sub> koncentrācijas ietekme uz RME iegūšanas procesu.

2. attēls ataino metanola un eļļas molāro attiecību ietekmi laikā uz rapšu eļļas pāresterificēšanās reakcijas procesu, 60 °C temperatūrā ar NaOCH<sub>3</sub> koncentrāciju 0.75% no eļļas masas. Dotajos apstākļos ņemot 3.2 un 3.5 molus metanola uz 1 molu eļļas 2 minūšu laikā RME iznākums attiecīgi sasniedz ~69.2 un ~71.4%, bet robežās no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~89.7 un ~90.8%. Ņemot 4.0 un 4.5 – 7.0 molus metanola pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau 2 minūšu laikā attiecīgi ~73.5 un ~75.0% rapšu eļļas pārtop par biodīzeļdegvielu. Reakcijas līdzsvars iestājas aptuveni ~90 un ~50 minūtēs, sastādot RME iznākumu attiecīgi ne zemāku par ~91.1 un ~91.3%, bet ne augstāku par ~91.5 un ~91.7%.

Kā norādīts autori savos pētījumā [20], lai iegūtu visaugstāko RME iznākumu, reakcijai jāizmanto 6.0 – 15.0 moli metanola uz vienu molu eļļas. Tomēr, palielinot metanola koncentrāciju, pēc reakcijas neizdalās glicerīna fāze, ievērojami apgrūtinot RME izdalīšanu [21]. Mūsu pētījumi rāda, lai iegūtu RME ar augstu iznākumu ar reakcijas laiku līdz 180 min, jāņem tikai 4.0 moli metanola uz vienu molu eļļas, jo palielinot metanola pārākumu reakcijas ātrums pieaug

tikai tās sākuma stadijā, bet iestājoties līdzsvaram iznākums paliek nemainīgs neatkarīgi no ņemtā metanola daudzuma. Ņemot 4.0 molus metanola, arī glicerīna fāze nodalās ļoti strauji veicinot biodīzeļdegvielas separāciju no reakcijas maisījuma.

3. attēls ataino katalizatora (NaOCH<sub>3</sub>) koncentrāciju ietekmi laikā uz rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu, 60 °C temperatūrā ar 4.0 moliem metanola uz vienu molu eļļas. Ņemot 0.25 un 0.5% NaOCH<sub>3</sub> no eļļas masas 2 minūšu laikā RME iznākums attiecīgi sasniedz ~47.3 un ~63.5 %, bet robežā no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~83.3 un ~90.9%. Palielinot NaOCH<sub>3</sub> koncentrāciju līdz 0.75, 1.0 – 1.25, 1.5 – 1.75, 2.0 – 2.25 un 2.5%, pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau 2 minūšu laikā attiecīgi ~74.6, 81.9, 87.2, 90.3 un 92.7% rapšu eļļas pārtop par biodīzeļdegvielu. Reakcijas līdzsvars iestājas attiecīgi ~90, 30, 20, 10 un 2 minūtēs, sastādot RME iznākumu ne zemāku par ~91.1, 91.3, 91.4, 91.7 un 92.6%, bet ne augstāku par ~91.4, 91.7, 91.9, 93.1, 94.1%.



4. att. Temperatūras ietekme uz RME iegūšanas procesu.

Kā autori norāda savos darbos [22,23], lai iegūtu visaugstāko RME iznākumu ar vismazāko katalizatora patēriņu, visefektīvākā  $\text{NaOCH}_3$  koncentrācija ir no 0.3 līdz 0.5% no eļļas masas. Mūsu pētījumi rāda, ka biodīzeļdegvielas ražošanā, reakcijā līdz 180 min būtu vēlams izmantot  $\text{NaOCH}_3$  koncentrāciju  $\geq 0.75\%$ , jo pie šādiem katalizatoru daudzumiem reakcija norit ievērojami straujāk un ar augstāku RME iznākumu.

4. attēls ataino temperatūras ietekmi laikā uz rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu, izmantojot  $\text{NaOCH}_3$  koncentrāciju 0.75% no eļļas masas un 4.0 molus metanola uz vienu molu eļļas. Reakciju veicot 30, 40 un 50 °C 2 minūšu laikā RME iznākums attiecīgi sasniedz ~46.3, 63.2 un 68.6%, bet robežās no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~88.8, 90.7 un ~91.0%. Ja reakciju realizē 60 un 70 – 80 °C, pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau 2 minūšu laikā attiecīgi ~73.5 un ~77.9% rapšu eļļas pārtop par biodīzeļdegvielu. Reakcijas līdzsvars iestājas attiecīgi ~90 un ~50 minūtēs, sastādot RME iznākumu ne zemāku par ~91.1 un ~91.2%, bet ne augstāku par ~91.5% (abos gadījumos).

Kā norādīts publikācijā [24], temperatūra ievērojami ietekmē pāresterificēšanās reakcijas līdzsvara iestāšanās ātrumu un iznākumu, jo tā samazina reakcijas maisījuma viskozitāti un palielina molekulu difūziju. Mūsu iegūto rezultātu kinētisko līkņu formas ir līdzīgas publikācijās norādītajām [25], bet RME iznākumi ir par 1 – 4% zemāki, ko varētu izskaidrot ar RME nodalīšanas, attīrīšanas un analīzes metodikas īpatnībām.

#### IV. SECINĀJUMI

1. Eksperimenta apstākļos laika intervālā līdz 180 min RME koncentrācija eļļas slānī ir tieši proporcionāla RME iznākumam. Sakarību raksturo vienādojums  $Y=1.00298 \times C-3.650$  ( $r = 0.974$ ), kur  $Y$  - RME iznākums, bet  $C$  - RME saturs eļļas slānī. Pāresterificēšanās reakcijas

norisi eksperimenta apstākļos kļūdu robežās pareizi var raksturot ar RME koncentrāciju eļļas slānī, neveicot šī slāņa masas noteikšanu.

2. Palielinot metanola molāro attiecību pret rapšu eļļu no 3.2 līdz 7.0 moliem, palielinās līdzsvara iestāšanās ātrums un RME iznākums pieaug par 2%.
3. Palielinot  $\text{NaOCH}_3$  koncentrāciju no 0.25 līdz 2.5 masas % no rapšu eļļas, ievērojami palielinās līdzsvara iestāšanās ātrums un RME iznākums pieaug par 11%.
4. Palielinot reakcijas temperatūru no 30 līdz 80 °C, palielinās līdzsvara iestāšanās ātrums un RME iznākums pieaug par 3%.
5. Periodisku procesu realizācijai ieteicamā reakcijas temperatūra ir 40 – 50 °C, metanola un eļļas molārā attiecība - 4 moli un  $\text{NaOCH}_3$  koncentrācija - 0.75%; izmantojot nepārtrauktus procesus, reakciju efektīvi būtu realizēt augstākā temperatūrā ar zemākiem katalizatora un metanola daudzumiem.

#### LITERATŪRA

1. **Thiam, L. C., Subhash, B.** Catalytic Processes Towards the Production of Biofuels in a Palm Oil and Oil Palm Biomass-based Bio-refinery. *Bioresour. Technol.*, 2008, vol. 99, N 17, p. 7911–7922.
2. **Ali, Y., Hanna, M. A.** Alternative Diesel Fuels from Vegetable Oils. *Bioresour. Technol.*, 1994, vol. 50, N 2, p. 153–163.
3. **Balat, M., Balat, H.** Progress in Biodiesel Processing. *Appl. Energy*, 2010, vol. 87, N 6, p. 1815–1835.
4. **Ferella, F., Mazziotti, G., Michelis, D. I.**, et. al. Optimization of the Transesterification Reaction in Biodiesel Production. *Fuel*, 2010, vol. 89, N 1, p. 36–42.
5. **Demirbas, A.** Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats. *Energy Convers. Manage.*, 2008, vol. 49, N 1, p. 125–130.
6. **Fukuda, H., Konda, A., Noda, N.** Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. Biosci. Bioeng.*, 2001, vol. 92, N 5, p. 405–416.
7. **Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N.**, et. al. Technologies for Production of Biodiesel Focusing on Green Catalytic Techniques: a Review. *Fuel Process. Technol.*, 2009, vol. 90, N 12, p. 1502–1514.

8. **Schuchardta, U., Serchelia, R., Vargas, R. M.** Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1998, vol. 9, N 1, p. 199–210.
  9. **Enweremadu, C. C., Mbarawa, M. M.** Technical Aspects of Production and Analysis of Biodiesel from Used Cooking Oil: a Review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2009, vol. 13, N 9, p. 2205–2224.
  10. **Madras, G., Kolluru, C., Kumar, R.** Synthesis of Biodiesel in Supercritical Fluids. *Fuel*, 2004, vol. 83, N 14–15, p. 2029–2033.
  11. **Demirbas, A.** Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels. *Energy Convers. Manage.*, 2009, vol. 50, N 1, p. 14–34.
  12. **Bala, B. K.** Studies on Biodiesels from Transformation of Vegetable Oils for Diesel Engines. *Energy Edu. Sci. Technol.*, 2005, vol. 15, N 5, p. 1–43.
  13. **Ali, Y., Hanna, M. A., Cuppett, S. L.** Fuel Properties of Tallow and Soybean Oil Esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, vol. 72, N 12, p. 1557–1564.
  14. **Demirbas, A.** Biodiesel Production from Vegetable Oils via Catalytic and Non-catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2005, vol. 31, N 5–6, p. 466–487.
  15. **Komers, K., Skopal, F., Stloukal, R., et al.** Kinetics and Mechanism of the KOH – Catalyzed Methanolysis of Rapeseed Oil for Biodiesel Production. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2002, vol. 104, N 11, p. 728–737.
  16. **Schuttlefield, J. D., Grassian, V. H.** ATR-FTIR Spectroscopy in the Undergraduate Chemistry Laboratory Part I: Fundamentals and Examples. *J. Chem. Educ.*, 2008, vol. 85, N 2, p. 279–281.
  17. **Siatis, N. G., Kimbaris, A. C., Pappas, C. S., et al.** Improvement of Biodiesel Production Based on the Application of Ultrasound: Monitoring of the Procedure by FTIR Spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, vol. 83, N 1, p. 53–57.
  18. **Meher, L. C., Dharmagadda, V. S. S., Naik, S. N.** Optimization of Alkali-catalyzed Transesterification of *Pongamia Pinnata* Oil for Production of Biodiesel. *Bioresour. Technol.*, 2006, vol. 97, N 12, p. 1392–1397.
  19. **Singh, A., He, B., Thompson, J., et al.** Process Optimization of Biodiesel Production Using Different Alkaline Catalysts. *Appl. Eng. Agric.*, 2006, vol. 22, N 4, p. 597–600.
  20. **Tomasevic, A. V., Marinkovic, S. S.** Methanolysis of Used Frying Oils. *Fuel Process. Technol.*, 2003, vol. 81, N 1, p. 1–6.
  21. **Enciner, J. M., Gonzalez, J. F., Rodriguez, J. J., et al.** Biodiesels Fuel from Vegetable Oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy Fuels*, 2002, vol. 16, N 2, p. 443–450.
  22. **Ahn, E., Mittelbach, M. A., Marr, R.** Low Waste Process for the Production of Biodiesel. *Sep. Sci. Technol.*, 1995, vol. 30, N 7–9, p. 2021–2033.
  23. **Ma, F., Clements, L. D., Hanna, M. A.** The Effect of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow. *Trans ASAE*, 1998, vol. 41, N 5, p. 1261–1264.
  24. **Ma, F., Hanna, M. A.** Biodiesel Production: a Review. *Bioresour. Technol.*, 1999, vol. 70, N 1, p. 1–15.
  25. **Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L.** Variables Affecting the Yield of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, vol. 61, N 10, p. 1638–1643.
- Kristaps Malins. Mg. chem.** Education: since 2007 – Doctoral student at Riga Technical University (RTU), Faculty of Materials Science and Applied Chemistry (FMSAC). Master's degree: 2004 – 2007 (RTU, FMSAC, program "Chemistry"). Bachelor's degree: 2001 – 2004 (RTU, FMSAC, study program "Chemistry"). Secondary education: 1998 – 2001 (Pilsrundales Secondary school). Elementary education: 1988 – 1997 (Sesavas Elementary school). Experience: since 2004 – Laboratory Assistant at the Department of Biologically Active Substances (Riga Technical University) under the guidance of Dr. habil. sc. ing., Profesor E. Gudriniece and Dr. habil. sc. ing., Profesor M. Jure; since 2006 – Laboratory Assistant at the Institute of Applied Chemistry (Riga Technical University) under the guidance of Dr. habil. sc. ing., Profesor V. Kampars; since 2007 – Researcher at the Institute of Applied Chemistry (Riga Technical University) under the guidance of Dr. habil. sc. ing., Profesor V. Kampars. Research directions: Studies of biodiesel synthesis from different raw materials using homogenous and heterogeneous basic and acid catalysts in transesterification and esterification reactions; studies of the kinetics of transesterification and esterification reactions using microwave irradiation, ultrasound power and high pressure. Address: 14/24 Azenes Street, Riga, LV-1048, Latvia; Phone: +371 26718554; E-mail: [mkrist@inbox.lv](mailto:mkrist@inbox.lv)
- Valdis Kampars, Professor, Dr.hab.chem.** Education: Dr.habil.chem. (Doctor of Science in former USSR, Latvian Academy of Sciences), 1983. Dr.chem. (Candidate of Science in former USSR, Ph.D. in Western Countries), Riga Technical University, 1974. Riga Technical University (Faculty of Chemistry), cum laude, 1970. Experience: since 2008 – Secretary General of the Latvian Academy of Sciences; since 2002 – Head of the Department of Chemistry; 2003 – 2008 – Dean of the Faculty of Materials Science and Applied Chemistry; 1993 – 2003 – Dean of the Faculty of Chemical Technology; 1989 – 2002 – Professor at the Department of General Chemistry; 1988 – 2002 – Head of the Department of General Chemistry; 1984 – 1988 – Associate Professor at the Department of Organic Chemistry; 1970 – 1984 – Junior and Senior Researcher at the Faculty of Chemistry. Research directions: Light Sensitive Organic Substances for High Density Information Storage Materials, Sorbents, Biofuels, Synthesis and Studies of Electroactive condensed Organic Systems. Address: 14/24 Azenes Street, Riga, LV-1048, Latvia; Phone: +371 7089224, +371 9230958; E-mail: [kampars@ktf.rtu.lv](mailto:kampars@ktf.rtu.lv)
- Jānis Brinks.** Education: Bachelor student at Riga Technical University (RTU), Faculty of Materials Science and Applied Chemistry (FMSAC), Chemical Technology. Agenskalns State Gymnasium, secondary education, 2005 – 2008. O.Kalpaka Riga Folk Art Primary school, primary education, 1996 – 2005. Experience: Since 2010 – Laboratory Assistant at Riga Technical University (RTU), Faculty of Materials Science and Applied Chemistry (FMSAC), Institute of Applied Chemistry under the guidance of M.Sc. K. Malins and Dr. habil. sc. ing., Profesor V. Kampars. Research directions: Optimization of acid and base catalyzed biodiesel manufacturing process, biodiesel production using heterogenic catalyst. Address: 14/24 Azenes Street, Riga, LV-1048, Latvia; Phone: +371 26589882; E-mail: [janisbrin@gmail.com](mailto:janisbrin@gmail.com)
- Tatjana Rusakova. Mg. chem.** Education: 2008 – 2010 RTU, FMSAC – Master of Science in Chemistry; 2004 – 2008 RTU, FMSAC – the first level of higher professional education in chemistry; 2000 – 2003 Jurmala Mezhlala Secondary school, secondary education. Experience: since 2010 – Researcher at the Institute of Applied Chemistry (Riga Technical University). Research: Investigation of factors affecting the synthesis of FAME. 2007 – 2009 – Assistant at the Laboratory of Biodiesel (Institute of Applied Chemistry). Research directions: Rapeseed oil transesterification reactions with different synthesis methods. Address: 14/24 Azenes Street, LV-1048, Riga, Latvia; Phone: +371 29596654; E-mail: [tatjana.rusakova@rtu.lv](mailto:tatjana.rusakova@rtu.lv)
- Zane Sustere. Mg. chem.** Education: since 2010 – Doctoral student at Riga Technical University (RTU), Faculty of Materials Science and Applied Chemistry (FMSAC); 2008 – 2010 RTU, FMSAC – Master of Science in Chemistry; 2004 – 2008 RTU, FMSAC – the first level of higher professional education in chemistry; 2001 – 2004 Ogre secondary school, secondary education. Experience: since 2010 – Researcher at the Institute of Applied Chemistry (Riga Technical University); since 2007 – Assistant at the Laboratory of Spectrometry and the Laboratory of Gas Chromatography (Institute of Applied Chemistry). Research directions: chemical interesterification of rapeseed oil using ethyl-, methyl-acetate and other esters of carboxylic acids; studies of different catalyst and the kinetics of reaction. Address: 14/24 Azenes Street, Riga, LV-1048, Latvia; Phone: +371 28323981; E-mail: [zanesustere@inbox.lv](mailto:zanesustere@inbox.lv)

### Kristaps Malins, Valdis Kampars, Jānis Brinks, Tatjana Rusakova, Zane Sustere. The Factors Affecting the Rate of Preparation and the Content of Rapeseed Oil Methyl Esters by Using Sodium Methylate as a Catalyst

The most commonly used catalysts in the transesterification reaction for biodiesel production are alkali metal hydroxides or their alcoholates. The activity of alkali metal alcoholates in the transesterification process is higher than that of metal hydroxides of the same alkali. In addition,

hydroxides form soap and water in reaction with the free fatty acids in vegetable oils, whereas alcoholates form soap and alcohol, which can further participate in the biodiesel formation reaction. The released water in case of hydroxide adversely affects the biodiesel extraction process by hydrolyzing the triglycerides. The study of the influence of concentration of triglyceride, alcohol and catalyst, as well as the temperature and the reaction time on the transesterification process and its optimization is a way to achieve the economic impact of biodiesel extraction. To determine suitable reaction conditions for the extraction of RME (rapeseed oil methyl esters) from rapeseed oil produced in Latvia, a series of experiments were conducted under conditions characteristic of industrial processes. It has been found that RME concentration in rapeseed oil layer is directly proportional to RME yield under experimental conditions at time interval to 180 minutes. Coherence is described by equation  $Y=1.00298 \times C-3.650$  ( $r = 0.974$ ), where  $Y$  – RME yield, but  $C$  – RME content in oil layer. By increasing molar ratio of methanol (from 3.2 to 7.0 moles against rapeseed oil), concentration of  $\text{NaOCH}_3$  (from 0.25 to 2.5 w% out of rapeseed oil) and reaction temperature (from 30 to 80 °C), speed of equilibrium entrance and yield of RME increased approximately by 2, 11 and 3%, accordingly. For implementation of batch processes, the preferred reaction temperature is 40 – 50 °C, the molar ratio of methanol/oil is 4/1 and the  $\text{NaOCH}_3$  concentration is 0.75%. However, when using continuous processes, the reaction would be more efficient at a higher temperature with lower quantities of catalyst and methanol.

**Кристапс Малыньш, Валдис Кампарс, Янис Бринкс, Татьяна Русакова, Зане Шустере. Факторы, влияющие на скорость реакции получения и содержания метиловых эфиров рапсового масла в условиях катализа метилата натрия**

Для получения биодизельного топлива обычно в качестве катализатора в реакциях используют гидроксиды или алкоголяты (алкоксиды) щелочных металлов. Активность алкоголятов щелочных металлов в процессе переэстерификации выше, чем у гидроксидов тех же щелочных металлов. В то время как в реакциях с жирными кислотами, присутствующими в растительном масле, растительного масла гидроксиды образуют мыло и воду, алкоголяты образуют мыло и спирт, который далее может участвовать в реакциях получения биодизельного топлива. Выделившаяся вода, в случае с гидроксидом, неблагоприятно воздействует на процесс получения биодизельного топлива, гидролизуя триглицериды. Исследования влияния триглицеридов, концентраций спиртов и катализаторов, температуры и времени реакций на переэстерификацию, а так же оптимизация процесса является одним из способов для создания экономического эффекта в получении биодизельного топлива. Чтобы выяснить условия реакции получения МЭРМ (метиловых эфиров рапсового масла) из производимого в Латвии рапсового масла, был проведён ряд экспериментов, в основе которых были использованы условия, характерные для промышленных процессов. В ходе работы было установлено, что в экспериментальных условиях в течение временного интервала до 180 мин., концентрация МЭРМ в слое рапсового масла прямо пропорциональна выходу МЭРМ. Отношение характеризуется уравнением  $Y=1.00298 \times C-3.650$  ( $r = 0.974$ ), где  $Y$  - выход МЭРМ, а  $C$  - содержание МЭРМ в масляном слое. Было исследовано, что при увеличении молярного отношения метанола (с 3,2 до 7,0 моль к рапсовому маслу), концентрации  $\text{NaOCH}_3$  (с 0,25 до 2,5 % от содержания рапсового масла) и температуры реакции (с 30 до 80 °C) увеличивается скорость установления равновесия и выход МЭРМ на 2,0, 11,0 и 3,0% соответственно. При реализации периодических процессов рекомендуемая температура реакции 40 – 50 °C, молярное отношение метанола к маслу 4 к 1 и концентрация  $\text{NaOCH}_3$  - 0.75%. Для использования непрерывных процессов реакцию эффективнее было бы реализовывать при более высокой температуре с более низким количеством катализатора и метанола.