

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Lietišķās ķīmijas institūts

Kristaps MĀLIŅŠ
Doktora studiju programmas „Ķīmija” doktorants

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

Promocijas darbs

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

Rīga - 2012

ANOTĀCIJA

BIODĪZEĻDEGVIELA, RAPŠU EĻĻAS METILESTERI UN ETILESTERI, PĀRESTERIFICĒŠANA, FAKTORI, MIKROVIĻŅI, ULTRASKAŅA, OPTIMIZĀCIJA

Promocijas darbā izstrādāta rapšu eļļas taukskābju alkilesteru (REA) iegūšanas procesu apstākļu pētīšanas metodika, kura balstās uz divu atšķirīgu parametru - esteru satura un procesa iznākuma noteikšanu. Izstrādātā metodika ļauj iegūt gan reakcijas kinētiskos raksturojumus, gan prognozēt kvalitatīva beigu produkta procesa iznākumu, izmantojot tikai esteru saturu. Iegūti lineāri vienādojumi, kuri saista esteru saturu ar to procesa iznākumu biodīzeļdegvielas iegūšanas procesos, izmantojot dažādus reakcijas apstākļus (katalizatora koncentrācijas, spirta molārās attiecības, reakcijas laikus un temperatūras, kā arī ultraskaņas un mikroviļņu pievadīšanu), katalizatorus (KOH, NaOH un NaOCH₃) un izejvielas (rafinētu rapšu eļļu, etanolu un metanolu). Noskaidroti eksperimentālo apstākļu apgabali, kuros ir spēkā iegūtie lineārie vienādojumi, ar kuru palīdzību iespējams adekvāti reprezentēt REA iegūšanas procesu. Izstrādāts KOH, NaOH un NaOCH₃ principiālo atšķirību raksturojums un ietekme uz REA iegūšanas procesu. Izpētīta ultraskaņas un mikroviļņu ietekme uz Latvijā ražotas rapšu eļļas metanolīzes procesu un veikts rezultātu salīdzinājums ar pētījumiem, kuri iegūti izmantojot konvekcijas sildīšanu. Veikta REA iegūšanas procesu optimizācija, ar kuras palīdzību sasniegts augsts REA saturs un procesa iznākums.

Literatūras apskatā apkopota informācija par laika periodu no 1946. līdz 2011. gadam.

Promocijas darbs sarakstīts latviešu valodā, tā apjoms 132 lpp. Darbs satur 40 attēlus, 12 tabulas un tajā izmantoti 357 literatūras avoti.

ANNOTATION

BIODIESEL, METHYL AND ETHYL ESTERS OF RAPESEED OIL FATTY ACIDS, TRANSESTERIFICATION, FACTORS, MICROWAVES, ULTRASOUND, OPTIMIZATION

These doctoral thesis have developed a methodology for the study of rapeseed oil fatty acid alkyl esters (ROA) preparation process implementation conditions based on determination of two different parameters - ester content and process yield. The developed methodology enables us to obtain the kinetic characteristics of the reaction and forecast the process yield for a high quality end product using only ester content. We have obtained linear equations linking ester content to their process yield in biodiesel preparation processes, using different reaction conditions (catalyst concentrations, molar ratios of alcohol, reaction times and temperatures, as well as provision of ultrasound and microwaves), catalysts (KOH, NaOH and NaOCH₃) and raw materials (refined rapeseed oil, ethanol and methanol). We have clarified the areas of experimental conditions in which the obtained linear equations, which help adequately represent ROA preparation process, are effective. The characterization of principal differences between KOH, NaOH un NaOCH₃ and their influence on the ROA preparation process has been developed. The influence of ultrasound and microwaves on the methanolysis process of rapeseed oil produced in Latvia has been studied and the results have been compared to studies performed using convection heating. The ROA preparation process has been optimized, thus achieving high ROA content and process yield.

Literature review summarizes information covering the time period from 1946 to 2011.

The doctoral thesis are written in Latvian, consist of 132 pages. The thesis contain 40 figures, 12 tables and use 357 sources of literature.

SAĪSINĀJUMI

AEA	augu eļļas taukskābju alkilesteri
DOE	experimentu dizains
FTIR	Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
REA	rapšu eļļas taukskābju alkilesteri
REE	rapšu eļļas taukskābju etilesteri
RME	rapšu eļļas taukskābju metilesteri

SATURS

IEVADS	8
1. LITERATŪRAS APSKATS	14
1.1. Biodīzeļdegvielas ražošanas perspektīvas	14
1.1.1. Biodīzeļdegviela vai dīzeļdegviela?	14
1.1.2. Pārtika vai degviela?	15
1.2. Alternatīvās izejvielas biodīzeļdegvielu ražošanā	16
1.2.1. Pārtikā neizmantojamās eļļas	16
1.2.2. Izlietotās pārtikas eļļas	17
1.2.3. Dzīvnieku izcelsmes tauki	18
1.3. Biodīzeļdegvielu iegūšanas reakciju katalizatori	19
1.3.1. Homogēnā sārmainā katalīze	19
1.3.2. Homogēnā skābā katalīze	20
1.3.3. Divpakāpju homogēnā (skābā–sārmainā) pāresterifikācija	21
1.3.4. Heterogēnā bāziskā katalīze	21
1.3.5. Heterogēnā skābā katalīze	22
1.3.6. Ceolīti	24
1.3.7. Jonu apmaiņas sveķi	24
1.3.8. Uz mezoporainām SiO ₂ matricām bāzētas organiskās sulfoskābes	25
1.3.9. Uz mezoporainām oglekļa matricām bāzētas sulfoskābes	25
1.3.10. Heteropoliskābes	26
1.3.11. Biokatalizatori	27
1.4. Modernākās siltuma un masas apmaiņas procesu tehnoloģijas ar izmantošanas potenciālu biodīzeļdegvielu iegūšanā	28
1.4.1. Oscilējošās plūsmas reaktors	28
1.4.2. Mikroviļņi	29
1.4.3. Ultraskaņa	30
1.4.4. Kosolventa izmantošana	30
1.4.5. <i>In situ</i> pāresterifikācija	31
1.4.6. Superkritiskā pāresterifikācija	32
1.5. Biodīzeļdegvielu iegūšanas procesa reakcijas	32
1.5.1. Pāresterifikācija	32
1.5.2. Esterifikācija	35

1.5.3. Blakusreakcijas	36
1.6. Biodīzeļdegvielu iegūšanas procesu ietekmējošie faktori	39
1.6.1. Spirta veids un pārākums	38
1.6.2. Katalizatora veids un koncentrācija	40
1.6.3. Reakcijas temperatūra	41
1.6.4. Reakcijas laiks	41
1.6.5. Brīvo taukskābju un ūdens saturs	41
1.6.6. Maisīšanas intensitāte	42
1.7. Biodīzeļdegvielu ražošanas procesa tehnoloģija	43
1.7.1. Triglicerīdu pirmsapstrāde	44
1.7.2. Pāresterifikācija	45
1.7.3. Jēlbiodīzeļdegvielu pēcapstrāde	46
1.7.4. Glicerīna attīrīšana	49
1.7.5. Kvalitātes kontrole	50
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	52
2.1. Ķīmiskie reģenti un aprīkojums.....	52
2.2. Eksperimentālās procedūras	52
2.2.1. Rapšu eļļas pāresterificēšana, izmantojot konvekcijas sildīšanu	52
2.2.2. Rapšu eļļas pāresterificēšana ultraskaņas vidē	53
2.2.3. Rapšu eļļas pāresterificēšana mikroviļņu vidē.....	53
2.2.4. Produktu kvantitatīvās analīžu metodes.....	53
2.2.5. Rezultātu matemātiskā apstrāde.....	55
3. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS	56
3.1. Populārāko homogēno sārmaino katalizatoru ietekmes izvērtējums	57
3.2. REE iegūšana KOH katalīzes apstākļos	62
3.3. RME iegūšana KOH katalīzes apstākļos	66
3.4. RME iegūšana NaOH katalīzes apstākļos	70
3.4.1. Izmantojot konvekcijas sildīšanu.....	70
3.4.2. Ultraskaņas vidē.....	74
3.4.3. Mikroviļņu vidē	77
3.5. RME iegūšana NaOCH ₃ katalīzes apstākļos	80
3.6. RME iegūšanas procesa (NaOCH ₃ un ultraskaņa) matemātiskā optimizācija ..	85
SECINĀJUMI.....	89
LITERATŪRA	93

PIELIKUMI	120
PROMOCIJAS DARBA AUTORA BIBLIOGRĀFIJA	128

IEVADS

Strauji pieaugošā naftas cena, ierobežotie naftas krājumi, centieni samazināt apkārtējās vides piesārņojumu un siltumnīcas efektu izraisīto gāzu emisijas, veselības un drošības apsvērumi veicina interesi par jauniem enerģijas avotiem [1-2]. Fosilais kurināmais rada 98% no visiem ogļskābās gāzes izmešiem [3]. Pēdējā laikā par perspektīvāko fosilās degvielas alternatīvu uzskata šķidro un gāzveida biodegvielu, pateicoties tās vides draudzīgumam. Jaunattīstības valstīm un arī Latvijai, piemīt sekojošas priekšrocības biodegvielas ražošanā ar vecajām ES valstīm:

- lielākas lauksaimniecībā izmantojamo zemju platības uz vienu iedzīvotāju,
- lauksaimniecībai piemērotāki klimatiskie apstākļi,
- zemākas darbaspēka izmaksas.

Var pastāvēt arī citi sociālekonomiskie un ar apkārtējo vidi saistīti iemesli, kas palielinātu jaunattīstības valstu ieguvumus no pieaugošā pieprasījuma pēc biodegvielām [4]. Attīstītajās valstīs, lai padarītu biodegvielas par finansiāli izdevīgu alternatīvu fosilajām degvielām, pievērš pastiprinātu uzmanību biodegvielu ražošanas procesu uzlabošanai un efektīvākam pielietojumam [5]. Pēdējos gados ir plaši pētīta biodegvielas rentabilitāte un ietekme uz apkārtējo vidi. Īpaša uzmanība no biodegvielu klāsta ir pievērsta bioetanolam, biodīzeļdegvielai, biogāzei un bioūdeņradim [6-8].

Visplašāk ir pētīta biodīzeļdegvielu sintēze no augu izcelsmes eļļām kā daudzsoļos atjaunojamās enerģijas avots [9-12]. Ir izstrādātas vairākas biodīzeļdegvielu sintēzes metodes, no kurām visplašāk izmantotā ir triglicerīdu pāresterifikācija par atbilstošu esteri maisījumu, izmantojot sārmu katalizatoru. Pāresterifikācijas procesu ietekmē [13]:

- spirta veids un koncentrācija;
- katalizatora veids un koncentrācija;
- triglicerīda veids un tīrība;
- reakcijas temperatūra;
- spiediens;
- reakcijas laiks;
- brīvo taukskābju un ūdens daudzums izmantojamajā eļļā vai taukos.

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, kā maksimāli samazināt biodīzeļdegvielu pašizmaksu, lai palielinātu peļņu un konkurenci ar kaimiņvalstu ražotājiem. Jāņem vērā, ka LR piešķir degvielas akcīzes nodokļa atlaides tikai biodīzeļdegvielas ražotājiem, kuri izmanto vietējo rapšu eļļu un tādejādi izmantot citu valstu ražotās augu eļļas nav ekonomiski izdevīgi. Efektīvs un perspektīvs risinājums Latvijas mērogā būtu metanola vietā izmantot etanolu, paplašinot vietējo izejvielu bāzi, kā arī produkts būtu pilnībā pieskaitāms atjaunojamajiem resursiem. Pašreiz gan REE nav izstrādāts standarts, apgrūtinot šāda veida biodīzeļdegvielas ieviešanu tirgū. NaOH, KOH un NaOCH₃ cena un ietekme uz pāresterificēšanās procesu ir stipri atšķirīga. KOH tirgus cena ir augstāka par NaOH, un zemāka par NaOCH₃, bet jēlbiodīzeļdegvielā un jēlglicerīnā esošo KOH neitralizējot ar minerālskābēm, iespējams iegūt vērtīgākus mākslīgos minerālmēslus, nekā Na saturošu sārmu gadījumā. Arī maz pētīto biodīzeļdegvielu iegūšanā neraksturīgu starojumu ietekmei, kā piemēram ultraskaņai un mikroviļņiem varētu būt pozitīva ietekme uz biodīzeļdegvielu iegūšanas procesu.

Darba aktualitāte:

Saasinoties globālās sasilšanas draudiem un pastiprinoties degvielas cenu krasajām tirgus svārstībām, kuru rezultātē tiek destabilizēta globālā ekonomika, visas valstis cenšas izpētīt un apgūt arvien jaunus biomasas izejvielu veidus, no kuriem būtu iespējams iegūt fosilās šķidrās degvielas aizstājējus. Pašreiz Latvijā un daudzās citās Pasaules valstīs viens no ekonomiski izdevīgākajiem fosilās degvielas aizstājējiem ir biodīzeļdegviela. Latvija lielāko daļu saražotās biodīzeļdegvielas izlieto iekšējās ekonomikas vajadzībām, bet daļu eksportē. Uzlabojot pašreiz esošās Latvijas ražošanas tehnoloģijas, palielinātos uzņēmumu peļņa un konkurence starptautiskajā tirgū.

Zinātniskajā literatūrā nav vispārpieņemtu biodīzeļdegvielu iegūšanas procesa raksturojumu un šis apstāklis būtiski apgrūtina dažādu autoru veikto pētījumu rezultātu salīdzināšanu un svarīgi būtu tādus izstrādāt. Literatūrā biodīzeļdegvielas sintēzes procesu raksturošanai, parasti, izmanto vienu no diviem iespējamajiem raksturojumiem – reakcijas iznākumu jeb esteru saturu (AEA saturu) vai procesa iznākumu. Ar reakcijas iznākumu

(esteru saturu) saprot biodīzeļdegvielas procentuālo saturu esteru slānī bez tā 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. Ar esteru saturu var reprezentēt pāresterifikācijas reakcijas norisi un kinētiku, bet ar iznākumu pašu procesu. Abi parametri varētu būt lineāri saistīti tikai noteiktos eksperimentālo reakcijas apstākļu diapazonos. Līdz ar to ir svarīgi noskaidrot eksperimentālo apstākļu apgabalu, kuros ir spēkā lineāras sakarības, kas liecina, ka slāņu atdalīšana un produkta attīrīšana notiek bez ziepju veidošanās un šie procesi ir efektīvi. Noteiktos eksperimentu apstākļos iespējams iegūt sakarības, kuras ļauj prognozēt kvalitatīva gala produkta procesa iznākumu. Pasaulē biodīzeļdegvielas rūpniecībā, atkarībā no ražotnes tiek izmantoti sārmainie katalizatori (NaOH, KOH un NaOCH₃). Noskaidrojot to ietekmi uz rapšu eļļas metanolīzes reakciju, būtu iespējams noteikt ekonomiski izdevīgāko risinājumu. Pāresterifikācijas reakcijas sārmaino KOH, NaOH un NaOCH₃ katalizatoru principiālo atšķirību raksturojums un ietekme uz REA iegūšanas procesu ar sekojošu optimizāciju, būtu iespējams iegūt augstus biodīzeļdegvielu procesa iznākumus. Rūpniecisko ražošanas procesu optimizācija, izmantojot matemātiskās modelēšanas metodes paver plašas, neizpētītas un ekonomiski izdevīgas eksperimentālās plānošanas iespējas, nodrošinot ātru un produktīvu eksperimentālo darbību. No pilnībā atjaunojamām un vietējām izejvielām iegūstamu biodīzeļdegvielu pētījumu aktualitāte ar katru gadu palielinās. Izpētīt REE iegūšanas apstākļus un procesa nianšes, būtu iespējams noskaidrot tā potenciālās ražošanas iespējas. Biodīzeļdegvielas iegūšanas apstākļu izpētīšana ultraskaņas un mikroviļņu vidē un salīdzināšana ar rūpniecībā plaši izmantoto konvekcijas sildīšanu sniegtu informāciju par šo enerģijas veidu pielietojumu un iespējām biodīzeļdegvielu ražošanā.

Darba mērķi:

- Izstrādāt pāresterificēšanas procesa pētīšanas metodiku, pamatojoties uz diviem raksturojumiem: esteru saturu un procesa iznākumu;
- Noskaidrot sakarības, kuras saista esteru saturu ar procesa iznākumu, izmantojot dažādus reakcijas apstākļus (katalizatora koncentrācijas, spirta un rapšu eļļas molārās attiecības, reakcijas laiku un temperatūru, kā arī ultraskaņas un mikroviļņu

ietekmi), katalizatorus (KOH, NaOH un NaOCH₃) un izejvielas (rafinētu rapšu eļļu, etanolu un metanolu);

- Noskaidrot eksperimentālo apstākļu apgabalu, kuros iegūtās sakarības ir ar lineāru raksturu un esteru slāņa atdalīšanu un attīrīšanu neapgrūtina ziepju veidošanās.
- Izpētīt pāresterificēšanas reakcijas mainīgo faktoru (temperatūras, laika, spirta un rapšu eļļas molārās attiecības un katalizatora koncentrācijas) ietekmi uz REA iegūšanas procesu un biodīzeļdegvielu iznākumu, dažādu Pasaules rūpniecības praksei raksturīgu sārmaino katalizatoru (KOH, NaOH un NaOCH₃) klātbūtnē;
- Noskaidrot ultraskaņas un mikroviļņu ietekmi uz RME iegūšanas procesu;
- Veikt biodīzeļdegvielas iegūšanas procesu optimizāciju.

Darba uzdevumi:

- Izstrādāt racionālu divu parametru noteikšanas metodiku biodīzeļdegvielas sintēzes procesa kontrolei;
- Noskaidrot sakarības, kuras saista REA saturu ar procesa iznākumu;
- Noskaidrot eksperimentālo apstākļu apgabalu, kuros iegūtie vienādojumi ir ar lineāru un nelineāru raksturu un noteikt katra katalizatora optimālās darbības apgabalu;
- Noskaidrot REA iegūšanas apstākļu (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.
- Veikt pētījumus ultraskaņas un mikroviļņu vidē, lai noskaidrotu to atšķirīgo ietekmi uz rapšu eļļas metanolīzes procesu salīdzinājumā 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 nenozīmīga;
- Bioetanols ir atjaunojama vietējā izejviela, kuras izmantošana biodīzeļdegvielas sintēzei sniedz iespēju paplašināt izejvielu bāzi;
- 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 izsmeļošu 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.

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.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Biodīzeļdegvielas ražošanas perspektīvas

1.1.1. Biodīzeļdegviela vai dīzeļdegviela?

Par biodīzeļdegvielu sauc augu eļļu vai dzīvnieku taukos esošo taukskābju un zemāko spirtu (parasti, metanola) esterus. Arī augu eļļas vai dzīvnieku tauki pēc savas būtības ir biodīzeļdegviela, tomēr to īpašības salīdzinājumā ar dīzeļdegvielu ir ievērojami atšķirīgas. Lai iegūtu biodīzeļdegvielu ar nepieciešamajām īpašībām veic triglicerīdu pāresterificēšanas reakciju ar zemākajiem spirtiem. Līdz ar biodīzeļdegvielu kā komerciāla produkta straujo izplatību daudzās valstīs ir izstrādāti tā standarti, lai nodrošinātu augstu kvalitāti un veicinātu patērētāju uzticību produktam [14]. Plašāk lietotie biodīzeļdegvielu kvalitātes standarti ir ASTM D6751 (ASV) un EN 14214 (ES), kas tika izstrādāti izmantojot pirms tam atsevišķās ES valstīs eksistējošos standartus [15-16].

Biodīzeļdegvielu iekšdedzes dzinējos var izmantot tīrā vai tā maisījuma veidā ar fosilo dīzeļdegvielu [17]. Šīm degvielām piešķirti speciāli apzīmējumi, piemēram, komerciāli pieejamais B100 ir tīra biodīzeļdegviela. Biežāk lieto jauktu degvielu ar 20% lielu biodīzeļdegvielas saturu (B20) nekā tīru biodīzeļdegvielu. Biodīzeļdegvielu maisījumus līdz B20 var lietot praktiski visās dīzeļa iekārtās, uzglabāt un izplatīt, izmantojot fosilajam dīzelim paredzēto aprīkojumu [18]. Lai izmantotu zema biodīzeļdegvielu satura maisījumus, nav nepieciešamas dīzeļa dzinēja modifikācijas. Arī augstāka satura biodīzeļdegvielu maisījumus ar dīzeļdegvielu un pat B100 var izmantot daudzos dzinējos bez to modifikācijas [19].

Biodīzeļdegvielu priekšrocības salīdzinājumā ar dīzeļdegvielu ir [20]:

- uz atjaunojamiem resursiem balstīts produkts;
- augstāka uzliesmošanas temperatūra;
- zemāks sēra un aromātisko savienojumu saturs;
- augstāks cetānskaitlis;
- videi draudzīgākas izplūdes gāzes;
- bionoārdīšanās spēja.

Galvenie biodīzeļdegvielu trūkumi salīdzinājumā ar dīzeļdegvielu ir:

- augstāka viskozitāte;
- zemāks enerģijas saturs;
- augstākas saduļķošanās un sastingšanas temperatūra;
- augstāka cena;

Biodīzeļdegviela ir drošāka ekspluatācijā, jo tās uzliesmošanas temperatūra 423 K ir augstāka nekā fosilajam dīzelim 350 K [21]. Tā nesatur sēru un aromātiskos savienojumus, bet satur 10 - 11% skābekļa [22-25].

Šobrīd liels uzsvars tiek likts uz biodīzeļdegvielu ražošanu no pārtikā izmantojamās augu eļļas. Lai gan var likties lietderīgi izmantot šāda tipa materiālus biodīzeļdegvielu ražošanā, tomēr palielinoties pieprasījumam un ražošanas apjomam var rasties kaitējums apkārtējais videi, piemēram, augsnes noplicināšanās, kura var radīt pārtikai izmantojamo materiālu deficītu [26].

Salīdzinot dažādas izcelsmes augu eļļas kā izejvielas tiek aplūkoti šādi svarīgākie jautājumi [27]:

- biomasas ķīmiskais sastāvs,
- audzēšanas un iegūšanas komplikētība,
- lauksaimniecības zemju pieejamība un apsaimniekošana,
- lietderīga resursu izmantošana,
- enerģijas bilance,
- siltumnīcas efekta, skābo lietu, ozona slāni noārdošo gāzu emisija,
- minerālu absorbcija ūdenī un augsnē,
- pesticīdu izmantošana,
- augsnes erozija,
- biodaudzveidības un ainavu daudzveidības samazināšanās,
- biomasas cenas,
- loģistikas izmaksas,
- darbaspēka izmaksas,
- ūdens patēriņš un pieejamība.

1.1.2. Pārtika vai degviela?

Pārsvārā biodīzeļdegvielu sintēzē izmanto pārtikā lietojamās augu izcelsmes eļļas. Šobrīd vairāk kā 95% biodīzeļdegvielu tiek ražots no pārtikā izmantojamām augu izcelsmes

eļļām, pateicoties augsti attīstītai agrārajai industrijai [28]. Liela apjoma biodīzeļdegvielu sintēze no augu izcelsmes eļļām var izraisīt pārtikas cenas kāpumu un pieejamības samazināšanos [29].

Globālais pieprasījums pēc pārtikā lietojamām eļļām laika posmā starp 2004. un 2007. gadu palielinājies straujāk nekā ražošanas apjomi. Šajā laika posmā biodīzeļdegvielu ražošanā patērēto pārtikā lietojamo eļļu apjoms ir palielinājies par 6.6 miljoniem tonnu, kas atbilst 34% piegumam [30]. Prognozēts, ka laika posmā no 2005. līdz 2017. gadam vairāk kā trešdaļu no globālās pārtikā lietojamās eļļas apjoma izmantos biodīzeļdegvielu sintēzē [31]. Lielākie biodīzeļdegvielu ražotāji 2007. gadā bija ES, ASV [32]. Aptuveni aprēķini liecina, ka, lai nodrošinātu 4 lielākās biodīzeļdegvielu ražojošās valstis ar izejvielām, 2007. gadā bija nepieciešami 7.8 miljoni hektāru lauksaimniecības zemju [33]. Prognozējams, ka attīstītās valstis, kā ASV un ES, nespēs nodrošināt pieaugošo biodīzeļdegvielu pieprasījumu ar tām piederošajām ražošanai nepieciešamo lauksaimniecības zemju platībām [34]. Lai aizstātu 10% no ES izmantojamā fosilā dīzeļa ar biodīzeļdegvielu, 2020. gadā būtu nepieciešami apmēram 19% no visā pasaulē saražotās pārtikā lietojamās eļļas. Tas palielinātu eļļas kultūru plantāciju areālu, izraisot jaunu lauksaimniecības zemju apgūšanu un siltumnīcas efektu izraisīto gāzu emisiju palielināšanu [35].

Mūsdienās pārsvarā biodīzeļdegviela tiek izgatavota no tradicionāli iegūstamām eļļām (rapša, sojas, saulespuķu, palmu), saasinot „pārtika vai degviela” diskusiju [36]. Visā pasaulē 2007. gadā 7% no pārtikā izmantojamās eļļas tika izmantota biodīzeļdegvielu ražošanā [30]. Strauji augošais cilvēku skaits uz pasaules palielina pieprasījumu pēc pārtikas un biodegvielas, tādējādi vēl vairāk saasinot radušos problēmu. Intensīva pārtikas eļļas izmantošana biodīzeļdegvielu ražošanai var novest pie pārtikas trūkuma pat attīstītajās valstīs [37-38].

1.2. Alternatīvās izejvielas biodīzeļdegvielu ražošanā

1.2.1. Pārtikā neizmantojamās eļļas

Par perspektīvām biodīzeļdegvielu izejvielām tiek uzskatītas pārtikā neizmantojamās eļļas, jo tās neveicina pārtikas deficīta problēmas saasināšanos, un pārtikā izmantojamo eļļu izmaksas ir pārāk lielas, lai tās pielietotu biodīzeļdegvielu rūpniecībā [20, 39]. Pēdējo gadu laikā ir plaši pētīta biodīzeļdegvielu sintēze, izmantojot dažādas pārtikā neizmantojamās

eļļas. Biežāk apskatītie augi, no kuriem varētu iegūt šādas eļļas, ir *Jatropha curcas* [40-41], *Pongamia pinnata* [42-43], *Nicotiana tabacum L.* [40-41], *Madhuca indica* [44-45], *Azadirachta indica* [46], *Hevea brasiliensis* [47], *Ricinus communis* [48], *Linum usitatissimum* [49], kā arī rīsu atsijas [50-51] un mikroaļģes [52-55].

1.2.2. Izlietotās pārtikas eļļas

Izmantojot izlietoto pārtikas eļļu par izejvielu biodīzeļdegvielu ražošanai, var samazināt apkārtējās vides piesārņojumu un atkarību no fosilā kurināmā [56]. Izlietotas pārtikas eļļas pielietošana biodīzeļdegvielu ražošanā var ievērojami samazināt produkta pašizmaksas, jo to cena ir 2 - 3 reizes zemāka salīdzinājumā ar jaunas augu eļļas izmaksām [57-58]. Izlietotās pārtikas eļļas iedala atkarībā no brīvo taukskābju satura un no tā ir atkarīga eļļas tirgus cena. Eļļas, kuras sastāvā ir mazāk par 15% brīvo taukskābju, cena svārstās no 0.02 Ls/l līdz 0.045 Ls/l, bet eļļas, kuras sastāvā ir vairāk par 15% brīvo taukskābju, svārstās no 0.002 Ls/l līdz 0.07 Ls/l [59-60].

Izlietotās pārtikas eļļas likvidācija ir problemātiska, jo nepareizas utilizācijas gadījumā var radīt ūdens un augsnes piesārņojumu. Daļu no izlietotās pārtikas eļļas patērē ziepju ražošanā, bet lielākā daļa atkritumu veidā nonāk apkārtējā vidē. Tādēļ izlietoto pārtikas eļļu izmantošana biodīzeļdegvielu sintēzē varētu samazināt apkārtējās vides piesārņojumu [23]. Ik gadu visā pasaulē tiek savāktas miljoniem tonnu izlietotas pārtikas eļļas [61].

Ir aprēķināts, ka ASV no gadā saražotās izlietotās pārtikas eļļas un dzīvnieku taukiem varētu saražot 5.7 miljonus litru biodīzeļdegvielu [59]. ES ik gadu otrreizējai pārstrādei tiek savākti 0.7 - 1.0 miljoni tonnu izlietotas pārtikas eļļas [62]. Pamatā savāktās izlietotās pārtikas eļļas nāk no sabiedriskās ēdināšanas iestādēm un pārtikas rūpniecības uzņēmumiem [63-65]. Izlietotas pārtikas eļļas sastāvs ir atkarīgs no izmantošanas apstākļiem. Piemēram, salīdzinot jaunas un izlietotas saules puķu eļļas sastāvu, novēroja linolskābes daudzuma palielināšanos un citu brīvo taukskābju daudzuma samazināšanos [66]. Biodīzeļdegvielu sintēzi no izlietotās pārtikas eļļas apgrūtina paaugstinātais brīvo taukskābju un ūdens saturs [67]. Izlietotās augu eļļas ar mazu brīvo taukskābju saturu var pāresterificēt, izmantojot sārmu katalizatoru, jo tiek panākta augsta konversijas pakāpe īsā reakcijas laikā, iegūstot augstas tīrības produktu [68-69]. Ja brīvo taukskābju saturs pārsniedz 2.5%, lietderīgāk ir izmantot skābes katalizētu pāresterifikācijas metodi. Šādas metodes realizēšanai ir nepieciešams liels metanola molārais pārkums, paaugstināts

spiediens (170 – 180 kPa) un dārgs nerūsējošā tērauda aprīkojums. Ar skābo katalīzi novēro salīdzinoši zemu iznākumu (82% pie 200% metanola pārākuma), izmantojot izplatītāko (H_2SO_4) katalizatoru [69].

Lai izvairītos no abu metožu trūkumiem, ir izstrādāta 2 pakāpju skābes - sārma metode. Pirmajā pakāpē ar skābo katalizatoru esterificē brīvās taukskābes līdz to daudzums samazinās līdz 1%. Otrajā pakāpē realizē pāresterifikācijas reakciju, izmantojot bāzisko katalizatoru, piemēram, KOH vai NaOH [70].

Publikācijā [71] apskatīta divpakāpju metilesteru sintēzes metode no izlietotas pārtikas eļļas, kurā sasniedza 97.22% iznākumu. Pirmajā stadijā par katalizatoru izmanto dzelzs sulfātu, bet otrajā pakāpē kalcija hidroksīdu. Sintēzi realizēja 368 K temperatūrā 4 stundu ilgā reakcijā, kur eļļas un metanola molārā attiecība ir 1:10. Šādas metodes priekšrocības ir ķīmiski neagresīvi notekūdeņi, zemas iekārtu izmaksas, augsta efektivitāte, viegli reģenerējams katalizators salīdzinājumā ar citām metodēm.

1.2.3. Dzīvnieku izcelsmes tauki

Biodīzeļdegvielu sintēzi var veikt par izejvielām izmantojot dzīvnieku izcelsmes taukus, piemēram, liellopu [72], cūku [73], vai vistu taukus [74]. Dzīvnieku izcelsmes tauku izmantošana biodīzeļdegvielu rūpniecībā būtu ekonomiski izdevīgāka salīdzinājumā ar rafinētas augu eļļas izmantošanu [75-76]. Brīvo taukskābju saturs un ūdens dzīvnieku izcelsmes taukos ir salīdzinoši neliels. Ierobežotās pieejamības dēļ dzīvnieku izcelsmes tauki nevar kļūt par primāro izejvielas avotu biodīzeļdegvielu industrijai [77].

Pēc 1.1. un 1.2. nodaļā apkopotās informācijas par dažādu izejvielu izmantošanu biodīzeļdegvielas ražošanā var secināt, ka dažādu zinātnieku un autoru viedokļi dalās. Viennozīmīgi ir skaidrs, ka fosilās dīzeļdegvielas nozīme tuvākajos gados ir vismaz daļēji jāaizstāj ar biodīzeļdegvielu, ko arī valdības pēdējos gados aktīvi cenšas ieviest. To kādu efektu uz Pasaules ekonomiku radīs biodīzeļdegvielu ražošanas pieaugums un kādu daļu rūpniecībā ieņems pārtikā nelietojamās biodīzeļdegvielas izejvielas attiecībā pret pārtikas eļļām pašreiz nav viennozīmīgu datu. Šajā promocijas darbā kā izejvielu izvēlējamies Latvijā ražotu rafinētu rapšu eļļu. Rapšu eļļa Latvijas mērogā ir svarīga pārtikas eksporta prece un vienīgā vietējā biodīzeļdegvielas izejviela.

1.3. Biodīzeļdegvielu iegūšanas reakciju katalizatori

1.3.1. Homogēnā sārmainā katalīze

Šobrīd visplašāk lietotie homogēnie bāziskie katalizatori ir nātrija hidroksīds (NaOH), kālija hidroksīds (KOH) un (NaOCH₃) [60, 78-84]. Šo katalizatoru pielietošanai ir vairāki iemesli [85]:

- spēja katalizēt pāresterifikācijas reakciju pie zemām temperatūrām un atmosfēras spiedienā;
- augsta konversijas pakāpe īsā reakcijas laikā;
- viegli pieejami;
- zema cena.

Izpētīts, ka sārma katalizēta pāresterifikācija notiek 4000 reizes ātrāk nekā skābes klātbūtnē [13, 60]. Tomēr sārma katalizatoru efektīvi var pielietot tikai eļļām, kuras satur mazāk par 0.5% brīvo taukskābju, vai kuru skābes skaitlis ir mazāks par 1 mg KOH/g [78]. Bāziskais katalizators nav piemērots lietotas pārtikas eļļas pāresterifikācijai, jo tās parasti satur vairāk par 6% brīvo taukskābju [85]. Brīvās taukskābes reakcijā ar bāzisko katalizatoru veido ziepes [86]. Šādas reakcijas ir nevēlamas, jo tās dezaktivizē katalizatoru, samazinot pāresterifikācijas ātrumu [87]. Liels ziepju saturs produktā samazina metilesteru iznākumu un apgrūtina attīrīšanas procesu (jēlglicerīna atdalīšanu un jēlbiodīzeļdegvielu mazgāšanu ar ūdeni) [88]. Pāresterifikācijas reakcijā radītais jēlglicerīns ir jāatdala no jēlbiodīzeļdegvielām, jo sadegot tas dzinējā var veidot veselībai kaitīgus savienojumus (formaldehīdu un acetaldehīdu) [89].

Metilesteru iznākums ir atkarīgs no ūdens daudzuma eļļā. Ūdens klātbūtnē triglicerīdi var hidrolizēties par diglicerīdiem atbrīvojot brīvās taukskābes. Ja izmantotā eļļa satur ūdeni, tad pāresterifikācijā var novērot ziepju veidošanos. Piesātinātu taukskābju ziepes istabas temperatūrā sacietē, tādēļ produkts, kas satur lielu daudzumu ziepju, istabas temperatūrā var veidot gēlu, no kura ir grūti atdalīt biodīzeļdegvielu [78].

Visaktīvākie bāziskie pāresterifikācijas katalizatori ir sārma metālu alkoksīdi, ar kuriem var sasniegt augstu biodīzeļdegvielu iznākumu (>98%) īsā reakcijas laikā (30 min), izmantojot nelielas katalizatora koncentrācijas (0.5 %). Lētāka alternatīva ir sārma metālu hidroksīdi (NaOH un KOH), kuru zemāku aktivitāti var kompensēt, palielinot katalizatora koncentrāciju no 1 līdz 2 % [90]. Homogēnās bāziskās katalīzes reakciju apstākļu ietekme

uz pāresterifikācijas reakcijas rezultātu pētīta pietiekami plaši, tomēr viennozīmīgi rezultāti nav iegūti. Par piemērotāko katalizatoru no minētajiem atzīti gan NaOH, gan KOH, gan CH_3ONa [87]. Pretrunīgu rezultātu iegūšanu neapšaubāmi veicinājusi atšķirīgu parametru izvēle reakcijas norises raksturošanai. Sistemātiska šo jautājumu analīze un attiecīgo teorētisko priekšstatu pilnveidošana ir viens no promocijas darba uzdevumiem.

1.3.2. Homogēnā skābā katalīze

Lai atrisinātu ar bāzisko katalizatoru saistītās problēmas, kuras rada paaugstināts brīvo taukskābju saturs izmantojamajā eļļā vai taukos, pastiprināta uzmanība ir pievērsta homogēnā skābā katalizatora izmantošanai pāresterifikācijai.

Plašāk pētītie homogēnie skābie katalizatori ir sērskābe (H_2SO_4), sālsskābe (HCl) un ortofosforskābe (H_3PO_4) [79-80, 91-92]. Skābie katalizatori nereaģē ar brīvajām taukskābēm un to spēja vienlaicīgi katalizēt esterifikāciju un pāresterifikāciju palielina to priekšrocības salīdzinājumā ar sārmainajiem katalizatoriem, izmantojot nekvalitatīvas izejvielas ar augstu skābes skaitli [60, 67]. Pētījumi liecina, ka skābie katalizatori darbojas salīdzinoši efektīvāk, kad brīvo taukskābju saturs eļļā pārsniedz 1% [64]. Veicot ekonomiskos aprēķinus ir pierādīts, ka skābes katalizēta pāresterifikācija ir ekonomiski izdevīgāka pateicoties vienas stadijas reakcijai salīdzinājumā ar sārma katalīzi, kur ir nepieciešama papildus stadija, lai pārvērstu brīvās taukskābes par metilesteri [93].

Skābes katalizēta metode nav plaši izplatīta rūpnieciskajā ražošanā, jo tās realizēšanai nepieciešams ilgs reakcijas laiks, augsta reakcijas temperatūra, augsta spirta un eļļas molārā attiecība, sarežģīta katalizatora atdalīšanas stadija, kura rada apkārtējas vides piesārņojuma un korozijas problēmas [67]. Metilesteru iznākums pieaug palielinot reakcijas laiku, metanola eļļas attiecību un katalizatora daudzumu. Izmantojot skābo katalīzi 10 stundu laikā ar metanola un eļļas molāro attiecību 20:1 un 4% H_2SO_4 tiek sasniegts 90% metilesteru iznākums [71]. Iespējams sasniegt arī 99% metilesteru iznākumu ar metanola un eļļas molāro attiecību 30:1 un 1% H_2SO_4 . Šie eksperimenti pierāda, ka skābes katalizētā pāresterifikācijai ir nepieciešami skarbāki reakcijas apstākļi salīdzinājumā ar bāziskajiem katalizatoriem [80, 85].

Pēc literatūras apkopojuma par skābo katalīzi var secināt, ka skābo homogēno katalizatoru izmantošana biodīzeļdegvielas rūpniecībā ir maz izplatīta. Parasti biodīzeļdegvielas ražošanā nekvalitatīvas izejvielas ar augstu skābes skaitli tiek izmantotas samērā reti. Latvijā pēc rapšu eļļas izspiešanas no sēklām tās skābes skaitlis svārstās no 1

– 2mgKOH/g (pēc SIA „Latraps” sniegtās informācijas). Eļļu ar šādu skābes skaitļa vērtību var pietiekami efektīvi [85] pāresterificēt ar sārnu katalizatoriem un līdz ar to samazinās skābo katalizatoru praktiskā nozīme. Šajā promocijas darbā izmantojām Latvijā ražotu rafinētu rapšu eļļu un pētījumu uzsvars tika likts tikai uz sārnu katalizatoru izpēti biodīzeļdegvielu iegūšanā.

1.3.3. Divpakāpju homogēnā (skābā–sārmainā) pāresterifikācija

Homogēnajai skābajai un sārmainajai katalīzei ir atšķirīgas priekšrocības un trūkumi [70], tāpēc ir izstrādāta skābes-sārma divpakāpju pāresterifikācijas metode. Pirmajā stadijā, izmantojot skābo katalizatoru, esterificē brīvās taukskābes. Kad brīvo taukskābju saturs ir samazinājies zem 0.5 - 1.0%, veic pāresterifikāciju, izmantojot sārmaino katalizatoru.

Publikācijā [88] ir aprakstīta pilotiekārta biodīzeļdegvielu ražošanai no eļļas ar paaugstinātu brīvo taukskābju saturu izmantojot divpakāpju procesu. No sākuma eļļu apstrādā izmantojot H_2SO_4 , lai samazinātu brīvo taukskābju saturu zem 1%, un pēc tam izmanto sārmaino katalizatoru KOH. Lai gan tiek sasniegta augsta konversijas pakāpe, tomēr brīvo taukskābju esterifikācija bija relatīvi lēna. Šīs metodes lielākais trūkums ir papildus pakāpes nepieciešamība, kura ietver katalizatora atdalīšana pēc pirmās stadijas. To var novērst pievienojot otrajai stadijai sārnu pārākumā. Šāds risinājums ir ekonomiski neizdevīgs, jo palielina biodīzeļdegvielu pašizmaksu [60].

1.3.4. Heterogēnā bāziskā katalīze

Mūsdienās ir izstrādāti daudzi heterogēnie bāziskie katalizatori, piemēram, ceolīts, sārmezemju metālu oksīdi. Sārmezemju metāliem, it īpaši CaO [94-95], ir pievērsta liela uzmanība, pateicoties izteiktajām bāziskajām īpašībām, vāļajai šķīdībai metanolā un vieglajai un lētai iegūšanai no $Ca(OH)_2$ vai kaļķakmens [96]. Izmantojot CaO kā pāresterifikācijas reakcijas katalizatoru, kas iegūts no 900 °C izkarsēta kaļķakmens, 1 stundas laikā, 65 °C iespējams iegūt metilesteri ar vismaz 93% iznākumu, lietojot metanola un eļļas molāro attiecību 12:1 [97]. Iznākums samazinās līdz 66%, kad par izejvielu lieto eļļu ar brīvo taukskābju saturu 2.6%. Brīvās taukskābes absorbējās uz CaO virsmas, deaktivizējot katalizatoru. Daļa no katalizatora pārvērtās kalcija ziepēs, samazinot CaO koncentrāciju. Iegūtie metilesteri saturēja 3065 ppm kalcija, kas pārsniedz biodīzeļdegvielu standartā noteikto minerālvielu daudzumu 200 ppm. CaO katalizators var saturēt dažādus

šķīstošus savienojumus, kuri reakcijas laikā pāriet reakcijas maisījumā, kā arī novērota daļēja paša CaO šķīdība reakcijas maisījumā [98-99]. Pāresterifikācijas produktu sastāvā ir konstatēti kalcija digliceroksīdi, kuri veidojās CaO reakcijā ar glicerīnu [100]. Lai iegūtu standartam atbilstošu biodīzeļdegvielu, ir nepieciešama reakcijas produkta attīrīšana ar katjonu apmaiņas sveķiem [101]. CaO saskarē ar atmosfēras gaisu reaģē ar tajā esošo ūdens tvaiku un CO₂, veidojot attiecīgi Ca(OH)₂ un CaCO₃ [99]. Katalizatoru ir viegli reģenerēt, to atkārtoti izkarsējot 700°C, tādējādi pārvēršot CaCO₃ un Ca(OH)₂ atpakaļ par CaO.

Arī MgO, kas iegūts no izkarsēta MgCO₃ un Mg(OH)₂, ir plaši pētīts heterogēnais bāziskais katalizators. MgO uzrāda labu katalizatora aktivitāti pie augstām temperatūrām (≈180°C) [102]. Zemās temperatūrās (60°C) MgO praktiski neuzrāda katalītiskās īpašības [98, 103]. MgO ir visvājāk izteiktās bāziskās īpašības no visiem II A grupas metāliem [97]. Ir izstrādāts jauktais MgO-Al₂O₃ katalizators (Mg₂Al(OH)₆CO₃H₂O) ar kuru ir izdevies sasniegt 90% biodīzeļdegvielas iznākumu, bet arī tikai augstā temperatūra [102, 104].

1.3.5. Heterogēnā skābā katalīze

Tiek uzskatīts, ka heterogēnie skābie katalizatori [105] ir perspektīva alternatīva homogēnajiem skābajiem katalizatoriem.

Heterogēno skābo katalizatoru priekšrocības salīdzinājumā ar homogēnajiem skābajiem katalizatoriem ir sekojošas:

- brīvās taukskābes nereaģē ar katalizatoru;
- spēja vienlaicīgi katalizēt esterifikāciju un pāresterifikāciju [60];
- vienkārša katalizatora atdalīšana no reakcijas maisījumu [106];
- mazāks reakcijas produkta piesārņojums;
- samazinās iekārtu korozijas problēmas [107];
- vienkārša katalizatora reģenerācija.

Efektīvu heterogēno skābo katalizatoru iegūšana un izmantošanu biodīzeļdegvielu rūpniecībā varētu atvieglot nepārtrauktas darbības biodīzeļdegvielu ražošanas tehnoloģijas izstrādi, izmantojot izejvielas ar augstu skābes skaitli [85]. Nepārtrauktas darbības sistēmas samazinātu atdalīšanas un attīrīšanas izmaksas, padarot biodīzeļdegvielu par ekonomiski izdevīgāku fosilā dīzeļa alternatīvu [60, 108].

Cirkonija oksīds ir perspektīvs pāresterifikācijas heterogēnais skābais katalizators. Lai uzlabotu cirkonija oksīda skābās īpašības, to pārklāj ar sulfāta anjoniem (SO_4^{2-}) vai volframa oksīdu (WO_3). Cirkonija oksīdu apstrādājot ar sērskābi, iegūst ar sulfātjoniem impregnētu cirkoniju oksīdu $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. Pāresterifikācijā augu eļļu, izmantojot tīru ZrO_2 un $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, tika sasniegts attiecīgi 64.5% un 90.3% augsts biodīzeļdegvielu iznākums [109].

Kombinētais $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ katalizators, kas pārklāts ar WO_3 uzrāda augstu mehānisko izturību un skābā katalizatora aktivitāti [67]. 200 - 300 °C temperatūras intervālā, izmantojot $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ tika sasniegts augstāks pāresterifikācijas reakcijas produkta iznākums nekā $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ gadījumā [110]. $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ katalizatora aktivitāte ir atkarīga no reakcijas temperatūras. Pāresterifikācijas reakcijā 250 °C temperatūra tika sasniegts 90% metilesteru iznākums, bet 200 °C tikai 65% [67]. Lai uzlabotu katalizatora ZrO_2 katalītiskās īpašības, ZrO_2 uznes uz dažādām matricām, piemēram, SiO_2 [111].

Arī WO_3/ZrO_2 ir augstāka stabilitāte salīdzinājumā ar $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, jo nenovēro WO_3 atrašanos no katalizatora virsmas [112]. Pat, ja WO_3 atrautos no katalizatora virsmas, tas nepiesārņotu reakcijas maisījumu, jo WO_3 nešķīst reakcijas maisījumā [113]. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ gadījumā tika novērota hidrolīze, kuras rezultātā sulfāta anjoni pāriet reakcijas maisījumā un notiek homogēnā skābā katalīze [114]. Lai novērstu hidrolīzes problēmu, ZrO_2 impregnē ar HSO_2Cl [115]. Šādam katalizatoram nav novērota hidrolīze.

TiO_2 arī ir iespējams izmantot biodīzeļdegvielu iegūšanā. Katalizatora aktivitāti ir iespējams palielināt, to impregnējot ar SO_4^{2-} [116]. Ir novērota tieši proporcionāla sakarība starp pāresterifikācijas reakcijas iznākumu un īpatnējo virsmu. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ar īpatnējo virsmu 99.5 m²/g sasniedza 91.5% metilesteru iznākumu 230 °C temperatūrā, bet $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ar īpatnējo virsmu 91.5 m²/g sasniedza 85%. Pie zemākām temperatūrām $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ aktivitāte samazinās sasniedzot 40% metilesteru iznākumu 120 °C temperatūrā [108].

Katalizatora īpatnējo virsmu ir iespējams palielināt izveidojot ar sulfātanjoniem impregnētu uz SiO_2 uznestu TiO_2 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$), kas analīzēs uzrādīja 258 m²/g lielu īpatnējo virsmu ar vidējo poru izmēru 10.8 nm [117]. Izmantojot šo katalizatoru, eļļas, kuras satur 50% brīvās taukskābes, esterifikācijas un pāresterifikācijas reakcijā (200 °C temperatūrā ar metanola un eļļas molāro attiecību 9:1 un katalizatora daudzumu 3%) sasniedza 90% iznākumu.

SnO_2 mezostruktūras iespējams iegūt no alvskābēm, izmantojot katjonu, anjonu vai neitrālas virsmaktīvas vielas kā struktūras veidotājus [118]. SnO_2 mezostruktūras nav

stabilas, tādēļ, lai palielinātu mehānisko un termisko stabilitāti, SnO₂ apstrādā ar dažādiem sulfātiem vai fosfātiem. SO₄²⁻/SnO₂ salīdzinājumā ar SO₄²⁻/ZrO₂ uzrāda augstāku skābā katalizatora aktivitāti, palielinot brīvo taukskābju esterifikācijas reakcijas iznākumu pie 150 °C [119]. SO₄²⁻/SnO₂ ir maz pētīts, jo tā oksīda gēla iegūšana no sāļiem ir sarežģīta salīdzinājumā ar SO₄²⁻/ZrO₂ [120-121].

1.3.6. Ceolīti

Ceolīts ir reti sastopams kristālisks minerāls ar mikroporainu struktūru, kura sastāvā ir Si, Al, O, bet pastāv iespēja tos iegūt arī mākslīgi. Ceolītiem, atkarībā no iegūšanas atradnēm un apstrādes tehnoloģijas, piemīt gan heterogēno bāzisko, gan heterogēno skābo katalizatoru īpašības, kuras var izmantot biodīzeļdegvielu iegūšanas reakcijās [122]. Ceolītus atkarībā no nepieciešamības var izgatavot ar atšķirīgām kristāliskām struktūrām, poru izmēriem un Si/Al attiecībām [85]. Tādējādi, izmainot alumosilikāta struktūru, var iegūt ceolītu ar nepieciešamajām īpašībām [123]. Ceolīta poru izmērus un virsmas absorbcijas spēju var piemērot daļai izmantojamo izejvielu, tādējādi ļaujot ceolīta porās difundēt tikai attiecīgajām molekulām [85, 124]. Ceolītiem ir salīdzinoši zema katalītiskā aktivitāte, kuru skaidro ar to vājo šķīšanu reakcijas maisījumā [125]. Šī iemesla dēļ reakcija norisinās tikai uz katalizatora ārējās virsmas [126-127].

1.3.7. Jonu apmaiņas sveķi

Jonu apmaiņas sveķi ir makroporaini polimēri (katjonīti vai anjonīti), kuri ir spējīgi piesaistīt jonus ar attiecīgo lādiņu no reakcijas šķīduma. Biodīzeļdegvielas rūpniecībā parasti izmanto H⁺ (taukskābju esterifikācijai) vai M⁺ (jēlbiodīzeļdegvielu attīrīšanai no katalizatora, ziepju un jēlglicerīna paliekām) katjonītus. Populārāko komerciāli pieejamo katjonītu ķīmiskās uzbūves pamatā ir dažādi *p*-vinilbenzolsulfoskābju polimēri [128]. Jonu apmaiņas sveķu struktūru raksturo makromolekulu izvietojums telpā, kurš nosaka īpatnējo virsmu un poru izmērus [129]. Sveķu uzbriešana attiecīgā reakcijas maisījuma vidē var samazināt vai palielināt katalizatora poru izmērus un virsmas laukumu, izmainot tā īpašības [130].

Katjonīti (H⁺) uzrāda augstu aktivitāti taukskābju esterifikācijas reakcijās, bet zemu - pāresterifikācijas reakcijās. [131-132]. Taukskābju esterifikācijā ir izdevies sasniegt 90% metilesteru iznākumu 150 °C temperatūrā [125]. Lai palielinātu pāresterifikācijas reakcijas

iznākumu, ir nepieciešams palielināt reakcijas temperatūru un katalizatora daudzumu, bet atkarībā no struktūras sveķi kļūst termiski nestabili virs 140 °C [85]. Katjonītiem, kuri ilgstoši pakļauti lielām brīvo taukskābju koncentrācijām, novēro dezaktivizāciju, kura izskaidrojama ar esterifikācijas reakcijā izdalītā ūdens absorbciju katalizatorā [133].

1.3.8. Uz mezoporainām SiO₂ matricām bāzētas organiskās sulfoskābes

Šo katalizatoru ķīmisko struktūru pamatā ir mezoporainas SiO₂ matricas, kuras ar kovalento saiti saista organiskās sulfoskābes (alkil- vai aril-). Šie katalizatori ir ar izteiktām skābām īpašībām (spējīgi katalizēt esterifikāciju un pāresterifikāciju) un to SiO₂ matricas struktūra sastāv no liela izmēra mezoporām, kurās ir spējīgas difundēt triglicerīdu molekulas [134]. Šo katalizatoru fizikālās un ķīmiskās īpašības iespējams modificēt plašā diapazonā, izvēloties atšķirīgas SiO₂ matricas un pievienojot dažādas organisko sulfoskābju grupas [135-136]. SiO₂ mezostruktūras ar saistītām propilsulfoskābes grupām uzrāda augstu katalītisko aktivitāti uz rafinētas un nerafinētas augu eļļas pāresterifikācijas reakcijām ar metanolu. Izmantojot tīras taukskābes no liellopu taukiem 120 °C temperatūrā, 30 min laikā, kur metanola un taukskābju molārā attiecība 20:1, šāda tipa katalizatoru klātbūtnē iespējams iegūt 95% biodīzeļdegvielu iznākumu [135]. Atkārtoti lietojot šos katalizatorus, ir novērojama to aktivitātes samazināšanās, ko skaidro ar mezostruktūras poru aizsprostošanos. Uz mezoporainām SiO₂ matricām bāzētas organiskās sulfoskābes ir reģenerējami heterogēnie skābie katalizatori.

1.3.9. Uz mezoporainām oglekļa matricām bāzētas sulfoskābes

Uz oglekļa matricas bāzētas sulfoskābes ir heterogēnie skābie katalizatori un tos iespējams izmantot triglicerīdu esterifikācijai un pāresterifikācijai. To ķīmiskās struktūras pamatā ir oglekli saturoša matrica, kurā ar kovalento saiti piesaistīta sulfogrupa. Šāda tipa katalizatorus iegūst no ogļhidrātiem (glikoze, ciete, celuloze utt.), tos pārējot ar koncentrētu sērskābi 150 °C temperatūrā slāpekļa atmosfērā 15 stundas [137-139]. Izmantojot šādu iegūšanas metodiku, katalizatoram ir augsts sulfogrupu un karboksigrupu blīvums [137]. Atkarībā no izejvielām un iegūšanas apstākļiem katalizatora fizikālā struktūra var būt gan cieta masa ar atšķirīgiem poru izmēriem, vai arī darvai līdzīga substance. Izmantojot šos katalizatorus biodīzeļdegvielas iegūšanā no dažādām izejvielām ar atšķirīgu brīvo taukskābju saturu, netiek novērota sulfogrupu pāriešana šķīdumā

hidrolīzes rezultātā. Kvalitatīvus uz oglekļa matricas bāzētu sulfoskābju katalizatorus nav iespējams iegūt no grafiņa vai kokogles, jo šādā veidā iegūtiem katalizatoriem ir zems sulfogrupu blīvums.

Salīdzinot no dažādām izejvielām iegūtos katalizatorus (celulozes, cietes, glikozes, saharozes), noskaidrots, ka vislielākais poru blīvums ($0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$) un izmērs (8.2 nm) ir no cietes iegūtajam, kur sulfogrupu daudzums ir 1.97 mmol/g un sēra saturs 5.9% [138]. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā, 8 stundu laikā, izmantojot no cietes iegūto katalizatoru, kur metanola un eļļas molārā attiecība 30:1 un katalizatora koncentrācija 10% pāresterifikācijas reakcijas rezultātā tika iegūts 92% biodīzeļdegvielas iznākums no lietotas augu eļļas un netika novērota katalizatora dezaktivizācija to lietojot atkārtoti.

1.3.10. Heteropoliskābes

Heteropoliskābes tiek uzskatītas par perspektīvu esterifikācijas un pāresterifikācijas reakcijas katalizatoru, pateicoties augstajai mitrumnoturībai ūdens vidē un aktivitātei [140-141]. Plašāk izplatītās heteropoliskābes ir $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ un $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ [142]. Izveidojot heteropoliskābju skābos sāļus ar Cs^+ , NH_4^+ un Ag^+ var palielināt katalizatora īpatnējo virsmu un atvieglot reaģentu piekļuvi aktīvajiem centriem [141]. Heteropoliskābes ir daļēji šķīstošas reakcijas maisījumā, tādēļ vienlaicīgi novēro arī homogēno katalīzi [140].

Eļļas (satur 15.65% brīvās taukskābes) reakcijā ar 70 moliem metanola $65 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā 14 stundu laikā, par katalizatoru izmantojot $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tika sasniegts 87% metilesteru iznākumu [143]. Lai gan $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ piemīt augsta noturība pret brīvajām taukskābēm un katalizators nezaudē savu aktivitāti pēc 5 reakcijas cikliem, reakcijas veikšanai nepieciešams augsts metanola molārais pārkums un ilgs reakcijas laiks. Heteropoliskābēm skābās īpašības var uzlabot, tās apstrādājot ar ZrO_2 , TiO_2 vai Ta_2O_5 (Luisa skābēm) [144]. Izmantojot $\text{Zr}_{0.7}\text{H}_{0.2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, tika iegūts 98.9% metilesteru iznākums. Atkārtoti lietojot katalizatoru 5 reizes, joprojām izdevās sasniegt esteru iznākumu virs 95%.

1.3.11. Biokatalizatori

Pēdējās desmitgades laikā plaši pētīta ir enzīmātiskās katalīzes ietekme uz pāresterifikācijas reakciju [145-148], lai novērstu sekojošas ķīmiskās katalīzes radītās problēmas [60]:

- augstu notekūdeņu daudzumu;
- apgrūtinātu glicerīna izmantošana;
- nelabvēlīgu ietekmi uz apkārtējo vidi.

Enzīmātiski katalizētas pāresterifikācijas priekšrocības [60]:

- vienkārša produkta attīrīšana;
- maigi reakcijas apstākļi;
- katalizators nereaģē ar brīvajām taukskābēm;
- katalizators ir atkārtoti izmantojams;

Enzīmu lielākais trūkums ir augstā pašizmaksa, lēnais reakcijas ātrums un enzīmu deaktivizācija [149].

Lipāze *Mucor miehei* (*Lipozim IM 60*) uzrāda labu pāresterifikācijas reakcijas iznākumu, izmantojot dzīvnieku taukus ar augstu brīvo taukskābju saturu [150]. Par šķīdinātāju izmantojot heksānu, pāresterifikācijas reakcijā ar metanolu tika sasniegts 93 - 99% biodīzeļdegvielu iznākums [151]. Ja reakciju veic bez šķīdinātāja, tad izmantojot metanolu vai etanolu, iznākums sasniedza 20 - 65%, bet izmantojot izopropanolu, palielinās līdz 97% [150].

Lipāzes *Pseudomonas cepacia* (*PS 30*) katalītiskā aktivitāte ir neliela, pat izmantojot šķīdinātāju [150]. Reakcijā ar pirmējiem spirtiem iznākums sasniedza 13.9 – 28.8%. *Pseudomonas cepacia PS 30* katalītiskās īpašības ir pētītas to nostiprinot uz dažādām matricām (imobilizējot), uzlabojot tā aktivitāti, stabilitāti, vieglāku reģenerējamību un samazinot tā jutību pret daudziem šķīdinātājiem [152]. Izmantojot imobilizētu *Pseudomonas cepacia* (*PS 30*) 50°C temperatūrā, 18 stundās ar spirta un eļļas molāro attiecību 4:1 pāresterifikācijas procesam iznākums sasniedza 84 - 94%.

Imobilizētai *Candida antarctica* (*Novozym 435*) piemīt augsta enzīmātiskā aktivitāte, pāresterifikācijas reakcijā (45 °C temperatūrā, kur reakcijas laiks 16 stundas un 2 – butanola un eļļas molārā attiecība 3:1) bez šķīdinātāja, biodīzeļdegvielas iznākums sasniedz 96.4% [150]. Pievienojot reakcijas maisījumam līdz 6% ūdens, ir iespējams palielināt katalizatora aktivitāti. Lai novērstu metanola izraisīto katalizatora

deaktivizēšanos, metanolu reakcijas maisījumam var pievienot pakāpeniski. Imobilizēto biokatalizatoru *Candida antarctica* (Novozym 435) [151-152], *Rhizopus oryzae* [153], *Penicillium expansum* [154] un *Bacillus subtilis*, [155] katalītiskā ietekme uz triglicerīdu pāresterificēšanas reakciju ir samērā līdzīga. Lai iegūtu augstu biodīzeļdegvielu iznākumu (88 – 93%), izmantojot šos katalizatorus, metanols jāpievieno pa porcijām ar kopējo eļļas un metanola molāro attiecību 1:4. Reakcijas temperatūra parasti svārstās no 30 - 40 °C, ar reakcijas laiku no 12 – 72 stundām un katalizatora koncentrāciju 3 – 4% no eļļas masas.

Pēc 1.3. nodaļā apkopotās informācijas var secināt, ka visplašāko pielietojumu biodīzeļdegvielas rūpniecībā rod tikai sārmainie bāziskie katalizatori [85]. Nelielu biodīzeļdegvielas ražošanas daļu aizņem arī skābie homogēnie katalizatoru [67] un skābes tipa jonu apmaiņas sveķi [128] (kā esterifikācijas katalizatori un jēlbiodīzeļdegvielas attīrīšanas aģenti), bet pārējiem šajā nodaļā aplūkotojiem katalizatoru veidiem pašreiz ir tikai zinātniska nozīme. Pēc SIA „Latraps” sniegtās informācijas Latvijā ražotas rapšu eļļas skābes skaitlis svārstās no 1 – 2mgKOH/g, līdz ar to nav nepieciešami papildus inovatīvi katalizatori un pasākumi, lai efektīvi iegūtu biodīzeļdegvielu, bet jāuzlabo esošā tehnoloģija. Promocijas darba galvenais pētījumu virziens ir dažādu homogēno sārmaino katalizatoru ietekmes izpēte uz rapšu eļļas pāresterificēšanas procesu.

1.4. Modernākās siltuma un masas apmaiņas procesu tehnoloģijas ar izmantošanas potenciālu biodīzeļdegvielu iegūšanā

1.4.1. Oscilējošās plūsmas reaktors

Oscilējošās plūsmas reaktors ir jauns nepārtrauktas darbības reaktors, kas sastāv no cauruļveida reaktora korpusa ar visā garumā iekšpusē vienmērīgi izvietotiem gredzeniem [156]. Laižot caur to reakcijas maisījumu, reaktorā rodas oscilējoša plūsma, kas veicina siltuma un masas pārnese procesu efektivitāti. Procesa gaitā katrs atsevišķais nodaļums starp diviem gredzeniem veido maisīšanas tilpni, kuru sajauc no gredzena acs radušais virpulis, nodrošinot maisījuma vienmērīgu sajaukšanos un oscilējošu plūsmu [157]. Aktīvai maisīšanai ir liela nozīme biodīzeļdegvielu ražošanai, it īpaši heterogēnās katalīzes procesos, jo reakcijas sākumā pastāv 3 fāzes (eļļa – spirts - katalizators). Uzlabota maisīšana un vienmērīga reakcijas maisījuma suspensijas izveidošanās var palielināt

biodīzeļdegvielu iznākumu un samazināt reakcijai nepieciešamo laiku. Oscilējošās plūsmas reaktora maisīšanās intensitāte nav saistīta ar plūsmas ātrumu, tādēļ ir iespējams palielināt reakcijas maisījuma uzturēšanās laiku reaktorā un samazināt iekārtas garuma un diametru attiecība. Tas ir nozīmīgi rūpnieciskā apjoma sistēmās, jo samazinās sākuma kapitāla ieguldījumi un tehnoloģiskā procesa izmaksas. Publikācijās [156-158] pētīta oscilējošās plūsmas reaktora darbība pāresterificējot lietotas pārtikas eļļas ar reakcijas temperatūru (20 – 70 °C), reakcijas laiku (10 - 30 min) un metanola un eļļas molāro attiecību 3:1, par katalizatoru izmantojot NaOH. Noskaidrots, ka optimālie apstākļi ir 50 °C temperatūra un reakcijas laiks 30 min, kur metilesteru iznākums sasniedza 99%.

1.4.2. Mikroviļņi

Pēdējos gados liela uzmanība ir pievērsta elektromagnētiskās enerģijas tehnoloģiju izmantošanai un attīstīšanai ķīmiskajā rūpniecībā [159]. Mikroviļņu tehnoloģijas pielietošana nodrošina mazāku enerģijas patēriņu un apkārtējās vides piesārņojumu salīdzinājumā ar tradicionālajam sildīšanas metodēm [160]. Izmantojot konvekcijas sildīšanu reakcijas maisījums nepieciešamo temperatūru sasniedz lēni un sildīšana notiek nevienmērīgi, tādēļ tiek patērēts lielāks siltuma daudzums nekā teorētiski nepieciešams [161]. Ilgstošas konvekcijas sildīšanas gadījumā uz saskares virsmas starp silto reakcijas trauka sienu un reakcijas maisījumu var novērot reakcijas maisījuma termisko sadalīšanos. Mikroviļņi pārnes enerģiju pateicoties elektromagnētiskajai plūsmai, nevis termiskajai siltuma plūsmai [162-163]. Elektromagnētiskā lauka ietekmē reakcijas maisījumā esošo molekulu sadursmju un berzes rezultātā kinētiskā enerģija pārvēršas siltumā [162]. Izmantojot mikroviļņus siltums tiek tieši ievadīts reakcijas maisījumā, radot vienmērīgu un strauju temperatūras kāpumu visā reakcijas tilpumā [163-164]. Lielākais mikroviļņu tehnoloģijas ieviešanas kavēklis biodīzeļdegvielu ražošanā ir tās pārņemšana no laboratorijas izmēra iekārtām uz rūpnieciska apjoma sistēmām [165]. Publikācijā [166] apskatīta izlietotas augu eļļas sārmainā pāresterifikācija ar metanolu, izmantojot laboratorijas caurplūdes tipa mikroviļņu reaktoru. Izmantojot 1600W mikroviļņu jaudu, tika iegūti lietotās augu eļļas metilesteri ar 97.9 – 98.9% iznākumu. No eksperimentā izmantotās mikroviļņu iekārtas iegūtie dati ļāva secināt, ka patērētās enerģijas daudzums ir ievērojami mazāks salīdzinot ar pašlaik biodīzeļdegvielas rūpniecībā izmantoto konvekcijas sildīšanu.

1.4.3. Ultraskaņa

Ultraskaņa ir viena no efektīvākajām maisīšanas metodēm, kuru izmanto, lai uzlabotu masas pārnesei procesus heterogēnās sistēmās [167]. Ultraskaņas iekārtas pielieto, lai, intensificējot maisīšanu, uzlabotu dažādu bioloģisku un ķīmisku reakciju iznākumus un ātrumus. Ultraskaņu definē kā skaņu, ko cilvēka auss nespēj dzirdēt. Cilvēka auss spēj dzirdēt no 16 Hz līdz 18 kHz, bet ultraskaņas frekvence mainās no 20 kHz līdz 100 MHz [165]. Skaņas viļņi ar tik augstu frekvenci, ejot cauri reakcijas maisījumam, haotiski satuvina un attālina molekulas. Radītā molekulu kustība rada pārrāvumus reakcijas maisījumā, veidojot mikroskopiskus burbuļus (kavitāciju). Enerģija, kura rodas burbuļiem strauji sabrūkot, rada ķīmiskus un fizikālus efektus [168]. Burbuļu sabrukšana sašķēļ fāzu robežvirsmas un rada maisījuma mikroplūsmas, kuras izraisa emulsijas vai suspensijas veidošanos [167].

Ultraskaņas izmantošana taukskābju triglicerīdu pāresterifikācijas reakcijās nodrošina efektīvu maisīšanu, palielinot biodīzeļdegvielu iznākumu un reakcijas ātrumu [169]. Pāresterifikācijas reakcijas, kurās izmanto ultraskaņu, ir īsāks reakcijas laiks, nepieciešams mazāks metanola un katalizatora daudzums, kā arī mazāks enerģijas patēriņš salīdzinājumā ar mehānisko maisīšanu [165, 170].

1.4.4. Kosolventa izmantošana

Taukskābju triglicerīdu pāresterifikācijas reakcijā ar spirtiem tiek novērots, ka izejvielu atšķirīgā polaritāte un šķīdība ietekmē reakcijas ātrumu, padarot par limitējošo faktoru masas pārnesei procesus tieši reakcijas sākuma stadijā. Pieaugot biodīzeļdegvielu koncentrācijai reakcijas maisījumā, palielinās izejvielu savstarpējā šķīdība un līdz ar to reakcijas ātrums. Viens no veidiem kā palielināt izejvielu savstarpējo šķīdību ir reakcijas maisījumam pievienojot kosolventu [171-172]. Lai uzlabotu masas pārnesei procesus un līdz ar to reakcijas ātrumu, ir pētīta kosolventa (tetrahidrofurāna, dimetilētera un heksāna) ietekme uz reakcijas ātrumu [173]. Eksperimentu rezultāti liecina, ka tetrahidrofurāns ir perspektīvākais un nodrošina īsāku reakcijas laiku, izmantojot heterogēno un homogēno katalīzi pāresterifikācijas reakcijās [174-176]. Lielākais kosolventa trūkums ir nepieciešamība to atdalīt no reakcijas maisījuma pēc reakcijas. Tetrahidrofurānu ir viegli atdestilēt no reakcijas maisījuma kopā ar metanolu. Tomēr rodas problēmas to atdalīt no metanola, jo abām vielām ir tuva viršanas temperatūra. Turklāt metanolu nepieciešams

attīrīt pirms atkārtotas lietošanas. Šāds papildus biodīzeļdegvielas iegūšanas procesa operāciju skaits sadārdzina procesa izmaksas un līdz ar to produkta pašizmaksu. Ir veikti pētījumi un rekomendēts par kosolventu izmantot biodīzeļdegvielu, jo tajā eļļa un metanols uzrāda labu šķīdību [113]. Turklāt nav nepieciešams atdalīt biodīzeļdegvielu no reakcijas maisījuma, jo tas ir reakcijas produkts. Pētījumā [113] konstatēja, ka izmantojot biodīzeļdegvielu kā kosolventu, reakciju iespējams realizēt relatīvi īsā laikā (20 min). Izmantojot tetrahidrofurānu un dimetilēteri kā kosolventus, pāresterificējot lietotu pārtikas eļļu heterogēno katalizatoru klātbūtnē, novēroja reakcijas iznākuma samazināšanos [173]. Pievienojot kosolventu reakcijas maisījumam, novēroja heterogēnā katalizatora salipšanu ar glicerīnu un uzkrāšanos uz reaktora sienām. Šī nelabvēlīgā apstākļa iespaidā katalizators tika dezaktivizēts. Līdzīgi novērojumi iegūti pāresterificējot lietotu pārtikas eļļu homogēnā katalizatora klātbūtnē [177]. Autori secināja, ka kosolvents nedod nozīmīgu reakcijas ātruma pieaugumu, jo mehāniskais maisītājs vai cirkulācijas sūknis spēj nodrošināt pietiekošu reakcijas maisījumu homogenitāti. Ekonomiski izdevīgāk ir uzlabot masas apmaiņas procesus, pilnveidojot mehāniskā maisītāja konstrukciju, jo kosolventa izmantošanai biodīzeļdegvielas iegūšanas procesos ir nepieciešams lielāks enerģijas patēriņš.

1.4.5. *In situ* pāresterifikācija

In situ pāresterifikācija ir jauna biodīzeļdegvielu sintēzes metode, kur augu izcelsmes eļļas tīrā veidā neizdalot no izejmateriāla (eļļu saturošas sēklas utt.), pāresterificē ar spirtu [178]. Šādas metodes izmantošana novērš nepieciešamību pēc eļļas izspiešanas no sēklām pirms pāresterifikācijas [178-180]. Lai samazinātu reakcijai un izejmateriāla atšķaidīšanai nepieciešamo metilspirta daudzumu, sēklas pirms *in situ* pāresterifikācijas ir jāizžāvē un jāsamal [181]. Samaltās eļļas sēklas sajauc ar spirtu, kurā izšķīdināts katalizators un reakciju veic 65 °C temperatūrā ar reakcijas laiku 1 - 5 stundas. Sintēzes beigās reakcijas maisījumu separē vai centrifugē, tad no centrifugāta atdestilē metanolu. Atdestilēto spirtu reciklē atkārtotai izmantošanai. Destilācijas atlikumu mazgā līdz neitrālai vides pH un pēc tam žāvā virs bezūdens nātrija sulfāta. Iegūtā biodīzeļdegviela atbilst ASTM D6751 standartam un sastāda 98% no teorētiski iespējamā [182-183].

1.4.6. Superkritiskā pāresterifikācija

Šķidrums vai gāzi pakļaujot temperatūrai un spiedienam, kuri pārsniedz kritiskā punkta vērtības, izzūd atšķirība starp šķidro un gāzveida fāzi, bet veidojas viens superkritiskās fāzes stāvoklis [9, 184]. Izmantojot šo parādību ir izveidotas dažādas superkritiskās pāresterifikācijas metodes biodīzeļdegvielu katalītiskai un nekatalītiskai sintēzei. Metanolam superkritiskās fāzes stāvoklī ir zemāka dielektriskās caurlaidības konstante, tāpēc neveidojas divfāžu sistēma triglicerīds–metanols, nodrošinot īsāku reakcijas laiku līdzsvara sasniegšanai [185]. Superkritisko pāresterifikāciju realizē augstā spiedienā un temperatūrā speciālās nozīmes reaktoros ar ārējo sildīšanu. Reakcijas beigās pa ventili aizvāc liekos izejvielu tvaikus, bet reaktorā paliek reakcijas produkti [186]. Salīdzinājumā ar bāzes katalizētu pāresterifikāciju superkritiskās fāzes stāvokļa pāresterifikācijas atšķirības ir īsāks reakcijas laiks un vieglāka produktu attīrīšana, bet tiek patērēts lielāks enerģijas daudzums [9, 171].

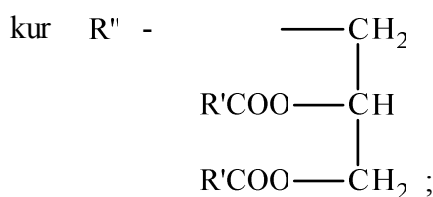
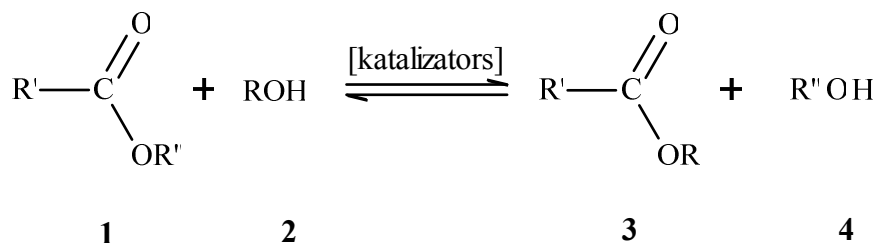
Aplūkojot 1.4. nodaļā apkopoto informāciju par modernākajām siltuma un masas apmaiņas procesu tehnoloģijām var secināt, ka vairums zinātnieku sliecas par biodīzeļdegvielas iegūšanas nākotnes perspektīvu atzīt tikai mikroviļņu [165], ultraskaņas [169], un superkritiskās pāresterifikācijas izmantošanu. Ņemot vērā superkritiskās pāresterifikācijas [185] izpēti aprīkojuma sarežģītību un nepieejamību, promocijas darbā tika veikti pētījumi, kuri ietver mikroviļņu un ultraskaņas ietekmi uz rapšu eļļas pāresterifikācijas procesu.

1.5. Biodīzeļdegvielu iegūšanas procesa reakcijas

1.5.1. Pāresterifikācija

Pāresterifikācija ir apgriezeniska trīs pakāpju reakcija, kuras rezultātā glicerīna molekulas daļa triglicerīdā tiek aizstāta ar trīs zemāko spirtu molekulām. 1.1. Attēls ilustrē augu eļļas vai dzīvnieku tauku pāresterificēšanas reakcijas pirmo pakāpi, kur triglicerīdā **1** esošā diglicerīda daļa tiek aizvietota ar pirmējā spirta **2** atlikumu, rezultātā tiek iegūti biodīzeļdegvielas **3** molekula un diglicerīds **4** [187]. Tad seko otrā un trešā pakāpe, kur triglicerīda molekula pilnībā tiek pāresterificēta un iegūtas trīs biodīzeļdegvielas un viena glicerīna molekula. Pāresterifikācijas reakcijas galvenais uzdevums ir triglicerīdu augstās

viskozitātes samazināšana, lai to varētu veiksmīgi izmantot mūsdienīgo iekšdedzes dzinēju ekspluatēšanai. Ja pāresterifikācijai izmanto metanolu, tad procesu sauc par metanolīzi.

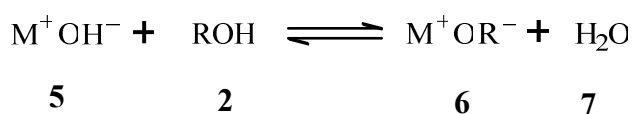


R' - taukskābju molekulu ogleņūdeņražu virknes;

R - spirta molekulas ogleņūdeņraža virkne.

1.1. att. Augu eļļu vai dzīvnieku tauku pāresterifikācijas reakcija

Pāresterifikācijas reakciju iespējams realizēt, izmantojot sārmaino vai skābo katalīzi. Lai tiktu realizēta pāresterifikācijas reakcija sārma klātbūtnē, ir jāģenerē alkoholātjons **6**. 1.2. attēls ilustrē alkoholātjona **6** veidošanās reakciju no sārma **5** un spirta **2**. Reakcijā izdalās ūdens **7**.



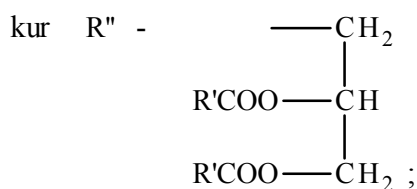
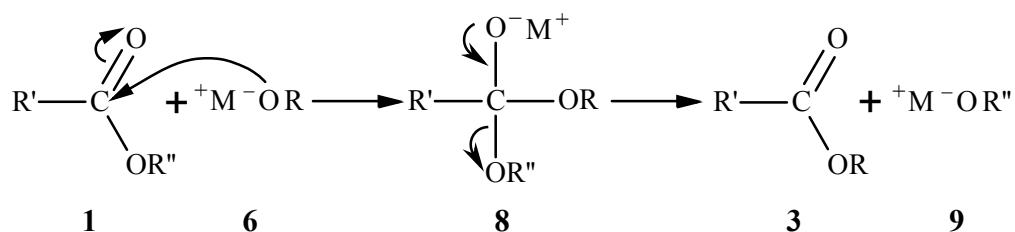
kur R - spirta molekulas ogleņūdeņraža virkne;

M - sārmu metāla katjons.

1.2. att. Alkoholātjona veidošanās reakcija

Sārmainās katalīzes pāresterifikācijas reakcija ir ilustrēta 1.3. attēlā. Alkoholātjona iegūšanas reakcijas, katalizatoru - spirta šķīdumu sastāvs un ķīmiskās īpašības ir atšķirīgas, ja par katalizatoriem izmanto sārmus vai alkoholātus. Pašreiz nepastāv viennozīmīgi zinātnieku viedokļi, kurš no aplūkotajiem sārmainajiem [87] katalizatoriem ir piemērotāks biodīzeļdegvielu iegūšanā. Ņemot vērā atšķirīgo katalizatoru uzbūvi un blakusproduktu

veidošanās reakcijas, ir nepieciešama sistemātiska šo jautājumu izpēte un analīze. Pirmajā pāresterifikācijas stadijā notiek nukleofilā alkoholtjona **6** pievienošanās triglicerīda **1** karboksilgrupas ogleklim. Tad no starpsavienojuma **8** rodas biodīzeļdegvielas molekula **3** [188].



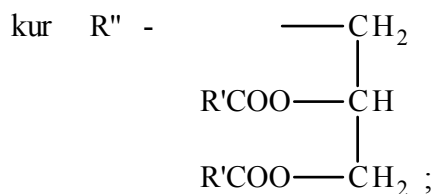
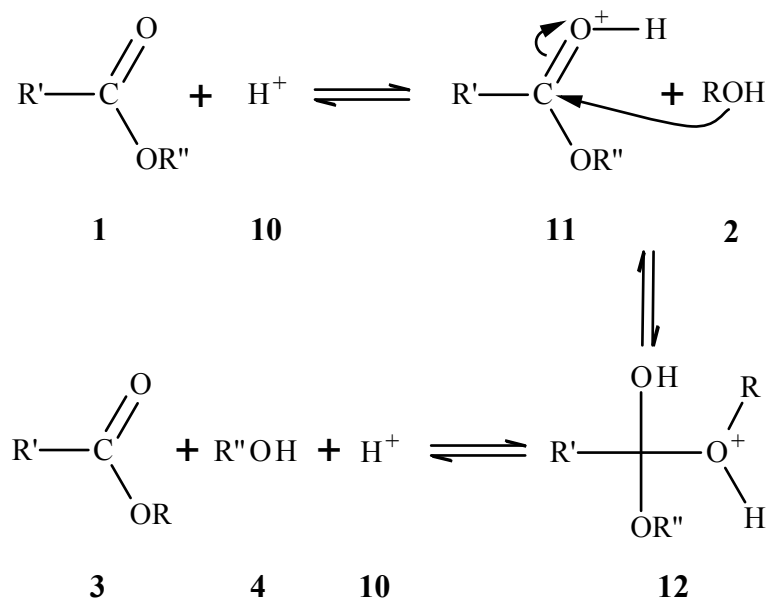
R' - taukskābju molekulu oglekļa virknes;

R - spirta molekulas oglekļa virkne;

M⁺ - sārmu metāla katjons.

1.3. att. Sārmainās pāresterifikācijas reakcija

Lētas, bet vērtīgas biodīzeļdegvielas izejvielas, kā, piemēram, augu eļļu rafinēšanas blakusprodukti, lietotas cepamās eļļas, dzīvnieku tauki, jēlglicerīnā esošās taukvielas utt. satur lielu daudzumu brīvo taukskābju, kuras pilnībā izslēdz bāzisko katalizatoru izmantošanu, bet palielina skābo katalizatoru pielietošanas iespējas. Skābās katalīzes pāresterifikācijas reakcija ir ilustrēta 1.4. attēlā [90]. Pirmajā stadijā notiek triglicerīda **1** karboksilgrupas protonēšana. Otrajā stadijā nukleofilā spirta molekula **2** pievienojas protonētās triglicerīda **11** karboksilgrupas ogleklim. Trešajā stadijā no starpsavienojuma **12** rodas diglicerīds **4** un biodīzeļdegvielas molekula **3** [80].



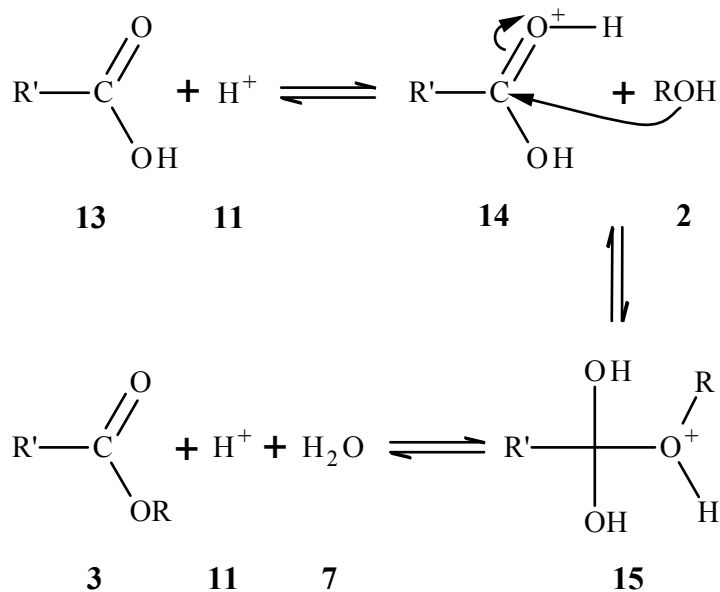
R' - taukskābju molekulu ogleņdeņražu virknes;

R - spirta molekulas ogleņdeņraža virkne.

1.4. att. Skābās pāresterifikācijas reakcija

1.5.2. Esterifikācija

Biodīzeļdegvielas iegūšanā, izmantojot izejvielas ar augstu skābes skaitli skābo katalizatoru klātbūtnē, notiek ne tikai pāresterificēšana, bet arī esterifikācija. Skābās katalīzes esterifikācijas reakcija ilustrēta 1.5. attēlā. Pirmajā stadijā notiek taukskābes **13** protonēšana. Otrajā stadijā protonētās taukskābes **14** karbonilgrupas ogleklim pievienojās nukleofilā spirta molekula **2**. Trešajā stadijā no starpsavienojuma **15** rodas ūdens **7** un biodīzeļdegvielas molekula **3** [189].

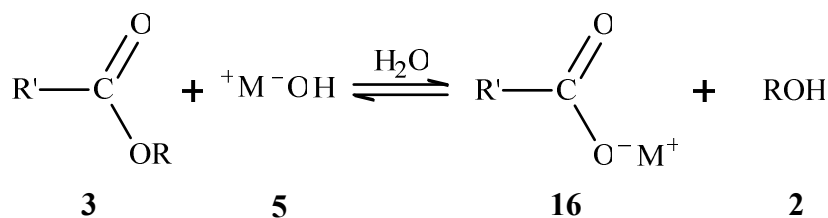


kur R' - taukskābju molekulu ogleņūdeņražu virknes;
R - spirta molekulas ogleņūdeņraža virkne.

1.5. att. Skābās esterifikācijas reakcija

1.5.3. Blakusreakcijas

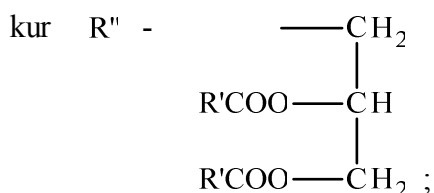
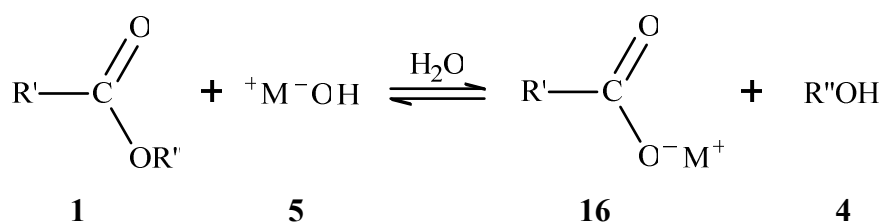
Biodīzeļdegvielas iegūšanas procesā atkarībā no apstākļiem, katalizatoru un izejvielu veida, var notikt nevēlamas blakusreakcijas, kuras samazina galaprodukta esteru saturu un iznākumu [187-189]. Ūdens klātbūtnē esteri (glicerīdi un biodīzeļdegviela) reakcijā ar sārmim pārziepojas par attiecīgo taukskābju sāļiem **16** (skat. 1.6 – 1.7. att.). 1.6. attēls ilustrē biodīzeļdegvielas molekulas **3** pārziepošanos ar sārmu **5**. 1.7. attēls ataino triglicerīda molekulas **1** pārziepošanos.



kur R' - taukskābju molekulu ogleņūdeņražu virknes;
R - spirta molekulas ogleņūdeņraža virkne;
M⁺ - sārmu metāla katjons.

1.6. att. Biodīzeļdegvielas molekulas pārziepošanas reakcija ar sārmu

Triglicerīdu pilnīga pārziapošanās reakcija norit trīs stadijās. Biodīzeļdegvielas iegūšanas procesos novērots, ka pilnīga triglicerīda pārziapošanās ir iespējama tikai tādā gadījumā, ja reakcijas maisījumā ir liels ūdens un sārna pārākums. Parasti triglicerīdi pārziapojas līdz monoglicerīdiem un diglicerīdiem **4** (skat. 1.7. att.), kuri var piedalīties arī pāresterifikācijas reakcijā. Abos gadījumos veidojas ziepes **16**, kuras ievērojami agrūtina biodīzeļdegvielas izdalīšanu no reakcijas maisījuma, samazina esteru saturu un iznākumu.

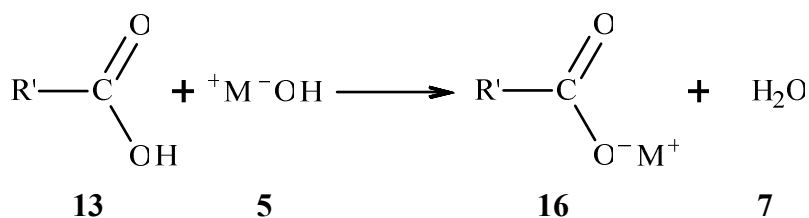


R' - taukskābju molekulu ogleņdeņražu virknes;

M⁺ - sārmu metāla katjons.

1.7. att. Triglicerīda molekulas pārziapošanas reakcija ar sārmu

Biodīzeļdegvielas izejvielas parasti satur arī brīvās taukskābes, kuras var reaģēt ar sārmainajiem katalizatoriem. Kā liecina 1.8. attēls, ja biodīzeļdegvielas iegūšanā par katalizatoru izmanto sārmus **5**, to reakcijā ar taukskābēm **13** veidojas pāresterifikācijas reakcijai nevēlamais ūdens **7** un ziepes **16**. Izdalītā ūdens klātbūtnē tiek veicināta tālāku biodīzeļdegvielas un triglicerīda molekulas pārziapošana ar sārmu (skat.1.6. – 1.7. att.).

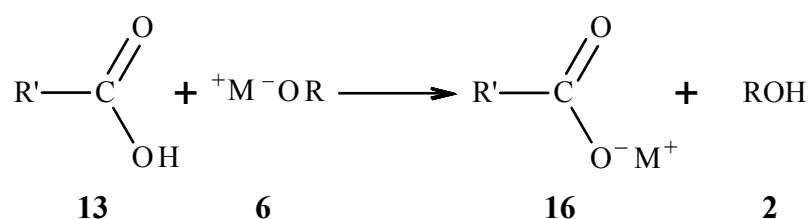


kur R' - taukskābju molekulu ogleņdeņražu virknes;

M⁺ - sārmu metāla katjons.

1.8. att. Taukskābes molekulas reakcija ar sārmu

Kā liecina 1.9. attēls, sārmu metālu alkoholātu **6** reakcijā ar taukskābēm **13** veidojas ziepes **16** un spirts **2**. Izdalītais spirts var piedalīties pāresterifikācijas reakcijā.



kur R' - taukskābju molekulu ogleņūdeņražu virknes;
R - spirta molekulas ogleņūdeņraža virkne;
M⁺ - sārmu metāla katjons.

1.9. att. Taukskābes molekulas reakcija ar sārmu metālu alkoholātu

Ja biodīzeļdegvielas izejvielas satur ūdeni **7** vai arī tas izdalās procesa gaitā, sārmu metālu alkoholāti **6** ar to reaģējot izdala sārmu **5** un spirtu **2**, kuri var tālāk piedalīties pāresterifikācijas procesā neatstājot negatīvu ietekmi (skat. 1.2. att.).

Analizējot aplūkoto informāciju un reakcijas varam secināt, ka teorētiski sārmu metālu alkoholāti varētu būt efektīvāki pāresterifikācijas reakcijas katalizatori salīdzinājumā ar sārmiem. Tomēr, lai noskaidrotu dažādu sārmaino katalizatoru reālo pielietojuma efektivitāti uz REA iegūšanas procesu, ir nepieciešami sistemātiski pētījumi. Tāpēc rūpniecībā plašāk lietoto biodīzeļdegvielas sārmaino katalizatoru KOH, NaOH un NaOCH₃ principiālo atšķirību raksturojumu un ietekmes izpēti uz REA iegūšanas procesu ir viens no šī promocijas darba uzdevumiem.

1.6. Biodīzeļdegvielu iegūšanas procesu ietekmējošie faktori

1.6.1. Spirta veids un pārākums

Viens no svarīgākajiem faktoriem, kas ietekmē biodīzeļdegvielu sintēzes reakcijas norisi, ir spirta struktūra un spirta un eļļas molārā attiecība [80, 93, 188]. Parasti biodīzeļdegvielas rūpniecībā izmanto metanolu, bet ir iespējams arī izmantot etanolu, jo tā reaģētspēja ar triglicerīda molekulu sārmainās katalīzes apstākļos ir samērā augsta. Spirtus ar garākām ogleņūdeņražu ķēdēm biodīzeļdegvielu ražošanā izmantot nav ekonomiski

izdevīgi, jo tie ir dārgi un rodas sarežģījumi no tiem iegūt biodīzeļdegvielu ar augstu iznākumu ar vienstadijas metodi. Šādā veidā palielinās produkta pašizmaksa, kura savukārt padara produktu nekonkurētspējīgu tirgū. Pieaug arī esteru viskozitāte un var pasliktināties zemo temperatūru īpašības. Pēc stehiometriskās attiecības pāresterifikācijas reakcijai uz 1 molu eļļas ir nepieciešami 3 moli spirta, lai rastos 3 moli taukskābju esteru un 1 mols glicerīna. Pāresterifikācijas iznākuma palielināšanai ķīmisko līdzsvaru nobīda, izmantojot spirta pārākumu. Optimāls metanola molārais pārākums attiecībā pret eļļu ir atkarīgs no izmantojamā katalizatora veida un koncentrācijas. Pārlietu augsts spirta pārākums (atkarībā no reakcijas apstākļiem un izejvielu veida) nepalielina biodīzeļdegvielu iznākumu un reakcijas ātrumu, bet tikai sadārdzina spirta reģenerācijas izmaksas [190]. Noskaidrots, ka sārma katalizēta rafinētas eļļas pāresterifikācijas reakcijas optimālā metanola un eļļas molārā attiecība ir 6:1 [93, 191-193]. Lai paaugstinātu skābes katalizētu pāresterifikācijas reakcijas ātrumu, izmantojot eļļas ar paaugstinātu brīvo taukskābju saturu, piemēram, izlietotas cepameļļas, nepieciešams lietot paaugstinātu spirta un triglicerīda molāro attiecību 15:1 [194-195]. Tomēr liels spirta molārais pārākums apgrūtina jēlglicerīna atdalīšanu no jēlbiodīzeļdegvielas, jo palielinās reakcijas produktu savstarpējā šķīdība. Atkarībā no apstākļiem reakcijas maisījumā esošais jēlglicerīns var novirzīt reakcijas līdzsvaru izejvielu rašanās virzienā. Metanols un etanols istabas temperatūrā tikai daļēji šķīst triglicerīdā, tāpēc, lai uzlabotu masas pārneses procesus reakcijas maisījumā, izmanto mehānisko maisīšanu. Izmantojot triglicerīda pāresterifikāciju ar etanolu, pēc reakcijas veidojas stabila emulsija, apgrūtinot etilesteru izdalīšanu no reakcijas maisījuma un attīrīšanu [196]. Viens no šīs stabilās emulsijas rašanās iemesliem ir monoglicerīdu un diglicerīdu veidošanās, kuri ir virsmaktīvās vielas un palielina reakcijas maisījumā esošo substanču savstarpējo šķīdību. Reakcijas sākuma stadijas ātrumu limitē masas pārneses procesi, kuri rada neatbilstību homogēnas reakcijas kinētiskajiem vienādojumiem. Emulsija sāk veidoties, kad starpproduktu koncentrācija pārsniedz kritisko robežu. Gadījumā, kad monoglicerīdu un diglicerīdu koncentrācija ir neliela, emulsija kļūst nestabila. Tādēļ ieteicams realizēt pāresterifikācijas reakciju pēc iespējas pilnīgāk, lai novērstu monoglicerīdu un diglicerīdu veidošanos. Skābes katalizētā eļļas ar paaugstinātu brīvo taukskābju saturu pāresterifikācijā ir nepieciešams lielāks metanola pārākums salīdzinājumā ar sārma katalizētu pāresterifikāciju. Metanola pārākuma palielināšana ir mazāk nozīmīga sārma katalizētā pāresterifikācijā [190, 197].

1.6.2. Katalizatora veids un koncentrācija

Visaugstākā katalītiskā aktivitāte piemīt sārmainajiem katalizatoriem, piemēram, KOH, NaOH un NaOCH₃ un tāpēc arī tos visplašāk izmanto biodīzeļdegvielas rūpniecībā [188]. Eļļām, kuras satur paaugstinātu brīvo taukskābju un ūdens saturu, piemērotāka, ir skābes katalizēta pāresterifikācija. Izplatītākie skābās katalīzes katalizatori ir sērskābe, ortofosforskābe, sālsskābe, organiskās sulfoskābes. Visplašāk izmantotais katalizators ir NaOH, bet augstāku katalītisko aktivitāti uzrāda nātrijs metilāts, jo reakcijā ar taukskābēm tas neizdala ūdeni [198]. Ūdens samazina esteru iznākumu, veicinot hidrolīzi [199]. Palielinot katalizatora koncentrāciju, palielinās triglicerīdu konversija par biodīzeļdegvielu [190, 199]. Iegūtie pētījumu rezultāti rāda, ka NaOH katalizēta pāresterifikācija sasniedz savu maksimālo konversijas pakāpi, izmantojot 1.5% NaOH no eļļas masas. Atkarībā no apstākļiem, pārsniedzot optimālās sārma koncentrācijas vērtības, tiek novērots, ka RME iznākums krītas biodīzeļdegvielu pārziemošanās rezultātā ar katalizatoru. Novērots, ka izmantojot augstas sārma koncentrācijas katalizatoram ir pastiprināta tieksme reaģēt arī ar triglicerīdu, veidojot ziepes [190, 200-201]. Atsevišķos gadījumos, atkarībā no izejvielas, NaOCH₃ rada nevēlamus blakusproduktus, kuri piesārņo biodīzeļdegvielu un ir nepieciešamas augstākas kvalitātes izejvielas un katalizatori [202]. Citā pētījumā [80], pāresterifikācijā ar augu eļļu ar metanolu, NaOCH₃ uzrādīja augstāku katalītisko aktivitāti un optimālai reakcijas norisei bija nepieciešami 0.5% NaOCH₃ salīdzinājumā ar 1.0% NaOH.

Pētījumā [193] noskaidrota NaOH un KOH (0.4 - 2% no eļļas masas) katalītiskā aktivitāte uz dažādu augu eļļu metanolīzes procesu. Augstākais biodīzeļdegvielu iznākums no nerafinētas un rafinētas saulespuķu eļļas tika iegūts izmantojot 1% NaOH vai KOH. Pēc iegūtajiem rezultātiem varēja secināt, ka abu katalizatoru katalītiskā aktivitāte ir ļoti līdzīga.

Pētījumā [98] ir apskatīta sārmezemju metālu savienojumu izmantošana rapšu eļļas pāresterifikācijai. Reakcija notiek, ja reakcijas maisījumā veidojas metilātjoni. Izmantojot sārmezemju metālu savienojumus (hidroksīdus, metilātus un oksīdus) kā pāresterifikācijas katalizatorus, reakcija notiek samērā lēni, salīdzinājumā ar sārma metālu katalizatoriem. Katalizētā pāresterifikācija notiek lēni difūzijas problēmu dēļ, ko izraisa trīsfāzu sistēma. Pāresterificējot augu eļļas ar metanolu koncentrētu minerālskābju (HCl un H₂SO₄) klātbūtnē, noskaidrots, ka to katalītiskā aktivitāte ir ievērojami zemāka, kā sārmainajiem katalizatoriem [203].

1.6.3. Reakcijas temperatūra

Sārmaino alkoholīzi iespējams realizēt istabas temperatūrā, bet tam ir nepieciešams ilgāks reakcijas laiks [187]. Parasti rūpniecībā izmanto pāresterifikācijas reakcijas temperatūras, kuras ir zemākas par spirta viršanas temperatūru, jo reaktori ir paredzēti atmosfēras spiedienam [200, 204]. Rūpnieciskajos procesos zemākās temperatūrās rodas mazāki siltuma zudumi. Maksimālo pāresterifikācijas iznākumu iespējams sasniegt 60 °C – 80 °C intervālā, izmantojot spirta (metanola un etanola) un eļļas molāro attiecību 6:1. Izpētīts, ka atkarībā no apstākļiem un tehnoloģijas, temperatūras palielināšana virs optimālās robežas, var novest pie reakcijas produkta iznākumu samazināšanās, jo palielinās triglicerīdu pārziepošanās reakcijas ātrums [201]. Salīdzinot dažādus pētījumus var secināt, ka temperatūras ietekme uz pāresterificēšanās procesu ir tieši saistīta ar biodīzeļdegvielas iegūšanā izmantoto tehnoloģiju [188, 190, 199, 205].

1.6.4. Reakcijas laiks

Taukskābju konversijas pakāpe palielinās, palielinot reakcijas laiku. Palielinoties reakcijas laikam, pieaug biodīzeļdegvielas koncentrācija, kā rezultātā uzlabojas uzlabojas reakcijas maisījumā esošo substanču savstarpējā šķīdība un līdz ar to samazinās reakcijas līdzsvara iestāšanās laiks. Parasti maksimālais metilesteru iznākums tiek sasniegts 50 - 90 minūšu laikā [190, 206].

1.6.5. Brīvo taukskābju un ūdens saturs

Brīvo taukskābju un ūdens saturs ir svarīgi parametri, kuri nosaka kādu katalizatoru iespējams izmantot pāresterifikācijas procesam. Sārma katalizētai pāresterifikācijas reakcijas norisei ir nepieciešama eļļa, kura satur mazāk par 2.5% brīvo taukskābju [207-208]. Jo augstāks eļļas skābes skaitlis, jo mazāks biodīzeļdegvielas iznākums. Līdzīgi novērojumi iegūti pētīt ūdens ietekmi uz sārmainās alkoholīzes procesu. Ūdens saturu atšķirībā no brīvo taukskābju koncentrācijas eļļā ir samērā viegli samazināt, izmantojot plānslāņa vakuumžāvēšanu. Bāziskās katalīzes pāresterifikācijas izejvielām un katalizatoriem ir jāatbilst zināmām prasībām, kā, piemēram, ūdens saturs nedrīkst pārsniegt normu. Sārma katalizatori ir higroskopiski un reaģē arī ar gaisā esošo CO₂, samazinot to koncentrāciju un aktivitāti. Paaugstinātu skābes skaitli var kompensēt, pievienojot lielāku

hidroksīda daudzumu, bet radušās ziepes palielina viskozitāti, vai izveido gēlu, kas apgrūtina reakcijas norisi, glicerīna atdalīšanu un jēlbiodīzeļdegvielu skalošanu ar ūdeni [198]. Novērots, ka izmantojot eļļas, kuras neatbilst izvirzītajām prasībām, nozīmīgi samazinās biodīzeļdegvielu iznākums [209]. Publikācijā [210] pētīta brīvo taukskābju koncentrācijas ietekme uz triglicerīda pāresterifikācijas reakciju, izmantojot sārmainos katalizatorus. Brīvās taukskābes reaģē ar daļu no pievienotā sārmainā katalizatora, veidojot ziepes. Izreaģējušais katalizators nespēj piedalīties pāresterifikācijas katalīzē. Pēc šiem pētījumu rezultātiem tika izstrādāta metode, kur brīvo taukskābju koncentrāciju eļļā samazina, apstrādājot to ar nešķīstošu sārmainu jēlglicerīna fāzi, kura savukārt neitralizē brīvās taukskābes un ņemta no iepriekšējās reakcijas. Pēc triglicerīdu attīrīšanas tos pāresterificē ar sārmaino katalizatoru. Pāresterifikācijas procesā radušos bāzisko jēlglicerīna fāzi izmanto brīvo taukskābju neitralizācijai nākamajā izejvielu partijā.

1.6.6. Maisīšanas intensitāte

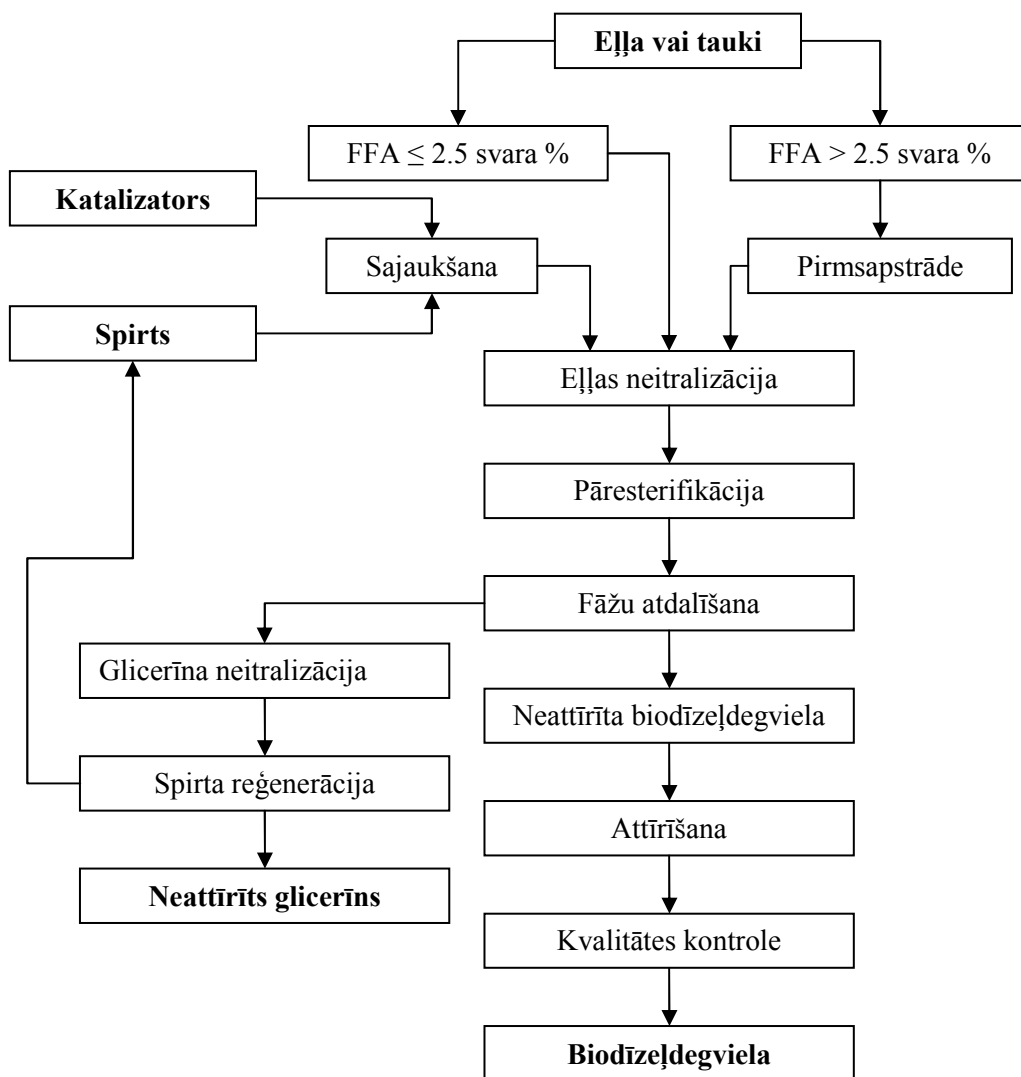
Maisīšanas intensitāte ir svarīgs pāresterifikācijas faktors, jo, neskatot specifiskus apstākļus, sārmaino katalizatoru šķīdumi spirtā un pats spirts parasti nešķīst augu vai dzīvnieku izcelsmes triglicerīdos [157]. Reakcijas maisīšanai ir izteikta nozīme reakcijas sākuma stadijā, kur izejvielu un katalizatora savstarpējā šķīdība ir zema. Palielinoties reakcijas laikam, pieaug biodīzeļdegvielu koncentrācija, kura veicina reakcijas maisījumā esošo substanču savstarpējās šķīdības palielināšanos un līdz ar to molekulu difūziju [157]. Publikācijā [211] konstatēja, ka pāresterifikācijas reakcija nevar noritēt, ja izejvielas un katalizatoru nesamaisa tās sākumā stadijā. Pēc reakcijas sākuma stadijas, kad maisījumā esošo substanču šķīdība ir palielinājusies, maisīšanas intensitātes ietekme strauji krītas [167-170].

Analizējot 1.6. nodaļā apkopoto informāciju par biodīzeļdegvielu iegūšanas procesu ietekmējošajiem faktoriem nonākam pie secinājumiem, ka dažādu zinātnisko autoru dati ir stipri atšķirīgi un pat pretrunīgi, atkarīgi no reakciju pētīšanas metodikas un reakcijas norises parametru izvēles. Izpētot dažādu autoru publikācijas par iznākumu tiek uzskatīts biodīzeļdegvielas saturs eļļas fāzē [69, 100], m/m% no eļļas sākuma masas [210], vai arī % iznākums [62, 95], kurš aprēķināts no teorētiskā iznākuma. Eksperimentālie dati bieži nav salīdzināmi, jo literatūrā nepastāv vispārpieņemtas biodīzeļdegvielu iegūšanas procesa terminoloģijas un raksturojumu, kurus nepieciešams izstrādāt, jo bez tiem tiek būtiski apgrūtināta dažādu autoru veikto pētījumu rezultātu salīdzināšanu. Vienotas

biodīzeļdegvielu iegūšanas procesu terminoloģijas un pētīšanas metodikas izstrāde ar diviem racionāliem parametriem (REA saturu un iznākumu) ir viens no promocijas darba galvenajiem uzdevumiem.

1.7. Biodīzeļdegvielu ražošanas procesa tehnoloģija

1.10. attēlā atainota vienkāršota sārma katalizēta biodīzeļdegvielu ražošanas procesa blokshēma. Pēc šīs tehnoloģijas biodīzeļdegvielu ražošanā, izmantojot sārmaino katalizatoru, maksimālais pieļaujamais brīvo taukskābju saturs izejvielās ir 2.5%. Gadījumā, ja brīvo taukskābju daudzums pārsniedz 2.5%, ir nepieciešama izejvielu pirmsapstrāde [112].



1.10. att. Vienkāršota sārma katalizēta biodīzeļdegvielu ražošanas procesa blokshēma [112]

1.7.1. Triglicerīdu pirmsapstrāde

Bieži biodīzeļdegvielu izejvielas, piemēram, nerafinētas augu eļļas, dzīvnieku tauki, izlietotas cepamēļļas utt. satur brīvās taukskābes, ūdeni un citas komponentes. Atkarībā no piemaisījumu koncentrācijas var tikt ierobežota sārmaino katalizatoru izmantošana biodīzeļdegvielu iegūšanā. Bieži augu eļļu sastāvā ietilpst fosfolipīdi, kurus ir jāatdala pirms tālākas eļļas izmantošanas, jo tie nelabvēlīgi ietekmē sārmaino katalīzi. Fosfolipīdus var izmantot kā komerciālos emulgatorus [213]. Publikācija [214] ir salīdzinātas dažādas fosfolipīdu attīrīšanas metodes: membrānas filtrācija, hidratācija, superkritiskā ekstrakcija utt. Izvēloties piemērotāko attīrīšanas metodi, jāņem vērā apstrādājamās eļļas īpašības. Eļļu ir iespējams efektīvi attīrīt izmantojot membrānas filtrus. Fosfolipīdu atdalīšana ar filtrāciju ir divpakāpju process organiskā šķīdinātāja vidē. Metodi plaši neizmanto, jo process ir sarežģīts un ar augstām izmaksām [215-216]. Hidratācijas procesā izmanto fosfolipīdu hidrofilītātes īpašības. Sajaucot eļļu ar karstu ūdeni, ievērojami samazinās fosfolipīdu šķīdība eļļā, ļaujot fosfolipīdus atdalīt ar sedimentācijas metodi. Hidratācijas metode ir vienkārša, viegli vadāma un ar augstu ražību, bet nehidratējamus fosfolipīdus nav iespējams atdalīt ar šo metodi [217]. Lai atdalītu nehidratējamus fosfolipīdus, izmanto speciālu atdalīšanas metodi. Eļļai pievieno citronskābi vai ortofosforskābi un iztur 5 minūtes 70 °C temperatūrā. Pēc tam šķīdumu neitralizē ar atšķaidītu sārma šķīdumu un separē eļļā nešķīstošās nogulsnes, kura sastāvā ietilpst nehidratējamie fosfolipīdi [218].

Eļļu iespējams attīrīt no fosfolipīdiem, brīvajām taukskābēm un peroksīdiem, izmantojot superkritiskās CO₂ ekstrakcijas metodi. Lai realizētu šo metodi nepieciešams liels darba spiediens, kas var apgrūtināt tās pielietošanu rūpnieciska apjoma iekārtās [219-220].

Brīvās taukskābes no eļļas var atdalīt, pārvēršot tās ziepēs ar sārma ūdens šķīdumu un tad veicot maisījuma separāciju vai centrifugēšanu. Viens no eļļu apstrādes procesiem ir dezodorēšana. Ūdens tvaiku ar spiedienu 1 - 6 mmHg 220 - 280 °C temperatūrā laiž caur eļļas slāni, lai aizvāktu brīvās taukskābes, aldehīdus, nepiesātinātās karbonskābes, ketonus un citus piemaisījumus, kuri piešķir eļļai nepatīkamu smaržu un garšu [221].

Pastāv arī vairākas citas pirmsapstrādes metodes, lai samazinātu brīvo taukskābju daudzumu eļļā, piemēram, destilācija ar ūdens tvaiku [222], ekstrakcija ar spirtiem [223], esterifikācija ar skābo katalizatoru [224]. Noskaidrots, ka brīvo taukskābju saturu vislietderīgāk samazināt izmantojot esterifikāciju skābo katalizatoru klātbūtnē [223, 225]. Pirmsapstrādi veic ar homogēno vai heterogēno skābo katalizatoru (parasti sērskābi) [226].

Heterogēno skābo katalizatoru izmantošana samazina tā atdalīšanas, korozijas, toksicitātes un vides piesārņojuma problēmas, bet ir novērots lēnāks reakcijas ātrums salīdzinājumā ar koncentrētu sērskābi [224]. Ja brīvo taukskābju daudzums ir ļoti liels, tad vienā esterifikācijas pakāpē brīvo taukskābju daudzumu nevar samazināt pietiekošā līmenī, jo reakcijas gaitā izdalītais ūdens negatīvi ietekmē procesu. Šādos gadījumos periodiski jāatdestilē liekais ūdens, kurš izdalās esterifikācijas rezultātā. Esterifikācija ilgst apmēram 2 stundas un reakcijas laikā izdalījušos ūdeni atdala ar separācijas vai centrifugēšanas metodi pirms tālākām darbībām [227]. Brīvo taukskābju daudzumu ir iespējams samazināt, izmantojot arī jonapmaiņas sveķus. Izmantojot jonapmaiņas sveķus, process var sasniegt augstu efektivitāti, bet atkārtoti izmantojot katalizatoru ir novērota tā dezaktivizēšanās [128, 138, 228-230].

Brīvo taukskābju daudzumu ir iespējams samazināt pievienojot eļļai glicerīnu un sildot 200°C temperatūrā, izmantojot dažādus heterogēnos katalizatorus. Glicerīns reakcijā ar brīvajām taukskābēm veido monoglicerīdus vai diglicerīdus. Tādējādi samazinās brīvo taukskābju daudzums maisījumā un tālāk reakciju var realizēt, izmantojot sārmainos katalizatorus. Izmantojot šo metodi, procesam nav nepieciešams spirts un reakcijas laikā izdalītais ūdens tvaiku veidā ir viegli atdalāms no reakcijas maisījuma. Metodes trūkums ir augstā reakcijas temperatūra un lēnais reakcijas ātrums [231].

1.7.2. Pāresterifikācija

Pāresterifikācijas reakcijā var izmantot dažādus spirtus, piemēram, metanolu, etanolu, propanolu, butanolu, amilspirtu utt. Visplašāk pielietotais ir metanols, pateicoties zemajai pašizmaksai, ķīmiskajām un fizikālajām priekšrocībām. Metanols relatīvi ātri reaģē ar triglicerīdiem un tajā ir viegli izšķīdināt homogēnos bāziskos katalizatorus [188]. Tomēr sakarā ar metanola zemo viršanas temperatūru pastāv metanola tvaiku eksplozijas risks, turklāt metanols un nātrijs metilāts ir ļoti indīgi. Lai veiktu pāresterifikāciju, eļļu jāuzsilda līdz nepieciešamajai reakcijas temperatūrai un tad, nodrošinot intensīvu mehānisko maisīšanu, pievieno spirtu, kurā izšķīdināts katalizators. Sārmainie katalizatoru (NaOH un KOH) parasti ir cietā agregātstāvoklī un momentāni nešķīst spirtā, tāpēc ieteicams izmantot intensīvu maisīšanu, lai izšķīdinātu katalizatoru [212, 232]. Daļa no bāziskā katalizatora reaģēs ar brīvajām taukskābēm un citiem nevēlamajiem piemaisījumiem, tāpēc sārmainā katalizatora nepieciešamais daudzums aprēķināms, ņemot vērā šos svarīgos faktorus. Pāresterifikācija sākas ar mirkli, kad reaktorā tiek sajaukts

katalizators, eļļa un spirts. Lai uzlabotu masas pārnesei procesus, ir pētīti alternatīvi maisīšanas veidi, piemēram, maisīšana ar ultraskaņu [233-234]. Ultraskaņas iedarbība rada kavitācijas burbuļu veidošanos. Asimetrisko kavitācijas burbuļu pārsprāgšana izjauc fāžu līdzsvaru, veidojot starpfāžu mikroplūsmas, kas veicina maisīšanu. Izmantojot ultraskaņu, pāresterifikācijas reakciju ir iespējams realizēt bez papildus sildīšanas, jo kavitācija var izraisīt arī lokālu temperatūras palielināšanos [233-235].

Publikācijā [190] apskatīta dažādu pāresterifikācijas reakcijas apstākļu ietekme uz biodīzeļdegvielu iznākumu un noskaidrots, ka eļļas uzsildīšana pirms reakcijas palielina reakcijas ātrumu. Parasti reakciju veic pie atmosfēras spiediena, lai novērstu spirta pārākuma iespējamo noplūšanu. Paaugstināts brīvo taukskābju un ūdens saturs var radīt pārziemošanās un glicerīna atdalīšanās problēmas. Tādēļ ir nepieciešams rūpīgi sekot izejvielu kvalitātei. Izdalīto jēlglicerīna fāzi ir viegli atdalīt, jo tas nosēžas reaktora apakšā, pateicoties lielākam īpatnējam blīvumam salīdzinājumā ar biodīzeļdegvielu. Fāžu nodalīšanu var novērot jau pēc 10 minūtēm, un tās pilnīga norise notiek dažu stundu laikā. Rūpniecībā jēlglicerīna sedimentāciju realizē, ļaujot reakcijas maisījumam noslāņoties reaktorā vai pārsūknē uz speciālu noslāņošanās tvertni [231]. Ja biodīzeļdegvielu iegūšanā izmantotas izejvielas ar lielu piemaisījumu daudzumu, reakcijas maisījums var veidot stabilu emulsiju, kuras noārdīšanu paātrina pievienojot dažādus sāļus (parasti, nātrija hlorīdu) vai to sadala izmantojot centrifūgu [236].

Jēlbiodīzeļdegviela un jēlglicerīns satur neizreāģējušo spirtu, eļļu, katalizatora paliekas, ziepes un citus piemaisījumus, kas rodas pāresterifikācijas reakcijā. Jēlglicerīns parasti satur lielāku piemaisījuma daudzumu salīdzinājumā ar jēlbiodīzeļdegvielu. Tomēr, lai iegūtu biodīzeļdegvielu atbilstošu standartam, ir jāveic papildus jēlbiodīzeļdegvielu pēcapstrāde [237].

1.7.3. Jēlbiodīzeļdegvielu pēcapstrāde

Pēc jēlglicerīna fāzes atdalīšanas jēlbiodīzeļdegviela joprojām satur katalizatora paliekas, ūdeni, neizreāģējušo spirtu, jēlglicerīnu un ziepes [237]. Parasti, rūpniecībā ar minerālskābēm neitralizē jēlbiodīzelī esošās katalizatora paliekas un ziepes, tad nodala sāļus, atdestilē spirtu un veic mazgāšanu. Neizreāģējušo spirtu ir jāatdestilē pirms mazgāšanas stadijas, lai apkārtējā vidē ar notekūdeņiem nenonāktu liels daudzums spirta, kurš var piesārņot apkārtējo vidi, kā arī rada izejvielu zudumus, sadārdzinot ražošanas procesu [230]. Mazgāšanas stadijas galvenais mērķis, atkarībā no tehnoloģijas, ir aizvākt

no jēlbiodīzeļdegvielas katalizatora paliekas, ziepes, neitralizācijas reakcijās izdalītos sāļus, glicerīnu, spirtu un citus nevēlamos piemaisījumus, kuru pieļaujamā koncentrācija ir ierobežota pēc standarta. Izšķir 3 mazgāšanas veidus: mazgāšana ar ūdeni, sausā mazgāšana [238] un attīrīšana izmantojot puscaurlaidīgās membrānas [239-240].

1.7.3.1. Mazgāšana ar ūdeni

Mazgāšana ar ūdeni ir ļoti efektīva pateicoties spirta un glicerīna augstajai šķīdībai tajā. Ūdens jēlbiodīzeļdegvielu efektīvi atbrīvo arī no sāļiem un ziepēm. Parasti jēlbiodīzeļdegvielu mazgāšanai izmanto siltu, destilētu vai mīkstinātu ūdeni [220-221]. Silta ūdens izmantošana novērš piesātināto taukskābju metilesteru izgulsnēšanos un kavē grūti sagraujamas emulsijas veidošanos. Mīkstinātais ūdens (nedaudz paskābināts) novērš kalcija vai magnija piesārņojuma veidošanos jēlbiodīzelī un neitralizē iespējamus katalizatora pārpalikumus [231]. Izšķir 3 veidus mazgāšanai ar ūdeni: ar mikropilieniem, ar barbotāžu, ar maisīšanu.

Mazgāšanai ar mikropilieniem izmanto tehnoloģiju, kur ūdens miglu caur sprauslu izsmidzina virs jēlbiodīzeļdegvielas virsmas. Ūdens pilieni nesajaucas ar jēlbiodīzeļdegvielu, grimst tajā un saista šķīstošos piemaisījumus. Ziepains, baltais, ar piemaisījumiem piesātinātais ūdens sakrājas mazgāšanas tilpnes apakšējā daļā. Mazgāšanu turpina līdz reaktora apakšējā daļā noslāņojas dzidrs ūdens, kas liecina par attīrīšanas stadijas pabeigtību. Mazgāšana ar mikropilieniem ir lēns process ar lielu ūdens patēriņu, kuru parasti atkārtoti neizmanto [241].

Izmantojot barbotāžas mazgāšanas tehnoloģiju, tilpnē iepilda 2/3 jēlbiodīzeļdegvielas un 1/3 ūdens, un tās apakšējā daļā ievieto smalkus burbuļus radošu iekārtu. Burbulis izveidojas ūdens fāzē un saglabā ūdens apvalku, ejot cauri jēlbiodīzeļdegvielu slānim. Burbulī esošais ūdens nonāk saskarē ar jēlbiodīzeļdegvielu, absorbējot šķīstošos piemaisījumus. Sasniedzot jēlbiodīzeļdegvielu augšējo virsmu, burbulis pārplīst un ar piemaisījumiem piesātinātais ūdens, kurš atradās burbuļa apvalkā, nogrimst jēlbiodīzelī. Kad ūdens ir piesātināts ar piemaisījumiem, to nomaina un biodīzeļdegvielu pārsūknē uz citu tilpni otrajai mazgāšanas stadijai. Parasti izmanto trīs stadiju mazgāšanu, kur trešajā mazgāšanas stadijā iegūst dzidru ūdens fāzi un no piemaisījumiem tīru biodīzeļdegvielu. Mazgāšana ar burbuļiem ir vienkārši realizējama, bet ir laikietilpīga un veicina biodīzeļdegvielu oksidāciju un polimerizāciju [241].

Jēlbiodīzeļdegvielu magāšanai ar ūdeni, izmanto mehānisko maisīšanu un tā ir populārākā mazgāšanas metode biodīzeļdegvielu rūpniecībā. Mazgāšanas tilpnē jēlbiodīzeļdegvielai pievieno ūdeni attiecībā 1:1. Emulsiju maisa līdz tā homogenizējas un tad vēl turpina pāris minūtes. Maisījuma komponentu īpatnējā blīvuma un savstarpējās šķīdības atšķirība veicina biodīzeļdegvielu (augšējais slānis) un ūdens (apakšējais slānis) noslāņošanos. Mazgāšana, izmantojot maisīšanu, ir ātra, efektīva un oksidāciju neveicinoša metode [242-243], bet var rasties produkta zudumi un liels kaitīgo notekūdeņu daudzums.

1.7.3.2. Attīrīšana, izmantojot puscaurlaidīgās membrānas

Jēlbiodīzeļdegvielu attīrīšanu var veikt, izmantojot dažādu materiālu puscaurlaidīgo membrānu tehnoloģiju. Pašlaik šo tehnoloģiju biodīzeļdegvielu rūpniecībā izmanto samērā reti, jo tā prasa palielinātas sākuma kapitāla investīcijas, salīdzinājumā ar ūdens mazgāšanas metodēm, kā arī puscaurlaidīgās membrānas ar laiku nolietojas. Caur lielā skaitā reaktorā ievietotajām cauruļveida puscaurlaidīgajām membrānām (1 m garas, 1 mm diametrā) tiek padota jēlbiodīzeļdegviela (plūsmas ātrums 0.5 ml/min un darba spiediens 0.1 MPa). Ārpus puscaurlaidīgo membrānu caurulītēm atrodas destilēts ūdens, kurš uzņem ūdenī šķīstošos piemaisījumus (jonus). Kad šķīstošo piemaisījumu (jonu) koncentrāciju starpībā jēlbiodīzelī un ūdenī izlīdzinās, lai turpinātu attīrīšanu līdz nepieciešamajai biodīzeļdegvielas tīrības pakāpei, ūdens jāapmaina pret jaunu. Pēc jēlbiodīzeļdegvielas attīrīšanas tā satur nelielu daudzumu ūdens, kuru saista ar sausu Na_2SO_4 [240]. Šī metode novērš grūti sagraujamu emulsiju veidošanos un samazina produkta zudumus. Pēc šīs metodes iegūtā biodīzeļdegvielu tīrība atbilst standartam [244].

1.7.3.3. Sausā mazgāšana

Sausajā mazgāšanā, lai aizvāktu piemaisījumus no jēlbiodīzeļdegvielas, ūdens vietā izmanto jonapmaiņas sveķus (H^+ vai Me^+ katjonītus) vai magnija silikāta pulveri. Šie adsorbenti ir vairākkārt lietojami un reģenerējami [238]. Abi adsorbenti spēj efektīvi samazināt brīvā glicerīna, katalizatora palieku un ziepju daudzumu jēlbiodīzelī un tādēļ atkrīt ar ūdens mazgāšanas tehnoloģijām saistītās problēmas. Magnija silikāta pulveris efektīvāk attīra produktu no metanola salīdzinājumā ar jonapmaiņas sveķiem [245-246].

1.7.3.4. Žāvēšana

Pēc vairākkārtējas mazgāšanas ar ūdeni vai, izmantojot puscaurlaidīgo membrānu tehnoloģiju, biodīzeļdegviela satur standarta prasībām neatbilstošu ūdens daudzumu [247]. Lielāko daļu ūdens nodala, izmantojot centrifūgas vai separatorus, bet, lai pilnīgi atdalītu tā paliekas, izmanto biodīzeļdegvielu termisko vai ķīmisko žāvēšanu.

Termisko žāvēšanu veic atmosfēras spiedienā vai vakuumā. Biodīzeļdegvielas rūpniecībā izplatītākā ir žāvēšana vakuumā (izsmidzinot vai plānslāņa), jo pazeminātās ūdens viršanas temperatūras ietekmē process ir ekonomiski izdevīgāk [248-250].

Biodīzeļdegvielas ķīmiskai žāvēšanai visplašāk lieto bezūdens nātrija sulfātu [58, 251-252], bet retāk magnija sulfātu [78]. Ūdens atdalīšanai var izmantot molekulāros sietus vai silikagēlu, jo tie nešķīst biodīzelī, bet labi saista ūdeni [231].

1.7.3.5. Destilācija

Lai iegūtu starptautiskajiem biodīzeļdegvielu standartiem atbilstošu produktu no zemas kvalitātes augu eļļām, kā attīrīšanas metodi iespējams izmantot tās destilāciju [253]. Eksperimentā [254] aplūkota kokosriekstu eļļas taukskābju metilesteru, fracionētā destilācija atmosfēras spiedienā. Noskaidrots, ka šādas biodīzeļdegvielas vidējā viršanas temperatūra svārstās no 250 – 272 °C. Destilācijas rezultātā tika iegūts dzidrs bezkrāsains destilāts ar esteru saturu > 99%, kas liecina, ka krāsu piešķirošie piemaisījumi neiztvaiko šajā temperatūras diapazonā. Destilācijas atlikums sastāvēja no palmitīnskābes metilesteru un stearīnskābes metilesteru, kurus var izmantot kā biodīzeļdegvielu [255] vai kā industriālo lubrikantu [256]. Destilējot biodīzeļdegvielu, kas iegūta no zemas kvalitātes eļļām, 40 mmHg vakuumā, tika savāktas frakcijas 180 - 240 °C temperatūrā un destilācijas iznākums sasniedza 93% no biodīzeļdegvielas sākuma masas [69]. Biodīzeļdegvielu sastāvā ietilpstošās nepiesātinātās taukskābes var dimerizēties, ja tiek izmantots destilācijas process, kur temperatūra pārsniedz 200 °C [64]. Tādēļ ir ieteicams destilāciju veikt dziļā vakuumā, lai pazeminātu viršanas temperatūru.

1.7.4. Glicerīna attīrīšana

Pateicoties glicerīna plašajām pielietojanas iespējām ziepju ražošanā, kosmētikā, medicīnā un citās nozarēs [257-259], ir ekonomiski izdevīgi attīrīt jēlglicerīnu. Parasti

neattīrīts glicerīns satur tikai 50% glicerīna, bet pārējo veido ūdens, sāļi, biodīzeļdegviela, taukskābes, ziepes, neizreāģējušais spirts un katalizatora paliekas. Katalizatora paliekas neitralizē ar minerālskābēm (sālsskābi, ortofosforskābi vai sērskābi) un iegūtos sāļus iespējams attīrīt un realizēt. No jēlglicerīna ūdeni un spirtu atdala, izmantojot destilāciju atmosfēras spiedienā vai vakuumā un glicerīna koncentrācija pēc šīs procedūras parasti palielinās no 80 līdz 88%. Jēlglicerīnu ar šādu koncentrāciju iespējams realizēt noteiktām ķīmiskās rūpniecības nozarēm. Lai iegūtu 99% glicerīnu, tiek izmantota 80 - 88% jēlglicerīna vakuumdestilācija [231].

1.7.5. Kvalitātes kontrole

Lai izmantotu biodīzeļdegvielu komerciālām vajadzībām, ir jāveic tās kvalitātes kontrole, lai pārlicinātos par atbilstību starptautiskajiem biodīzeļdegvielu standartiem. Plašāk izmantotie standarti ir ASTM D 6751 (ASV) un EN 14214 (ES) [260] Biodīzeļdegvielu standartā ir noteikti parametri, kuriem jāatbilst biodīzeļdegvielai, lai to varētu izmantot tīrā veidā vai maisījumā ar dīzeļdegvielu [244, 246].

Ja pāresterifikācija un jēlbiodīzeļdegvielas attīrīšana nav notikusi līdz galam, tad iegūtā biodīzeļdegviela var saturēt triglicerīdus, diglicerīdus, monoglicerīdus un glicerīna paliekas. Biodīzeļdegviela ar lielu brīvā glicerīna saturu veicina degvielas filtra aizķepšanu un rada degvielas sadegšanas problēmas dīzeļa dzinējos [261-264]. Biodīzeļdegvielu esteru saturam pēc standarta prasībām jābilst vismaz 96.5%, ko kontrolē ar standarta gāzes hromatogrāfijas metodi EN 14103. Pat neliels metanola saturs biodīzelī (~1%) var samazināt tā uzliesmošanas temperatūru no 170 °C līdz 40 °C, radot sprādzienbīstamības risku. Tāpēc standartā noteiktais metanola saturs nedrīkst pārsniegt 0.2% [246]. Biodīzeļdegvielu standarti nereglamentē produkta krāsu, bet dažos gadījumos ražotājs izmanto aktīvās ogles filtrus, lai novērstu pārlietu izteiktu biodīzeļdegvielu nokrāsu [265]. Analizējot 1.7. nodaļas literatūras datus par biodīzeļdegvielu ražošanas procesa tehnoloģijām, jāsecina, ka biodīzeļdegvielu ražošanas pamatprocess ietver izejvielu pirmsapstrādi, pāresterifikāciju un jēlbiodīzeļdegvielas attīrīšanu no blakusproduktiem. Tā kā šajā darbā kā izejviela izmantota augstas kvalitātes rapšu eļļa, tad eksperimentāla izejvielu pirmsapstrāde nebija nepieciešama. Biodīzeļdegvielas izdalīšanas efektivitāte, esteru saturs un procesa iznākums ir tieši atkarīgs no pāresterifikācijas reakcijas apstākļiem. Tāpēc tieši pāresterifikācijas procesa uzlabošana dotu vislielāko praktisko efektu ar vismazākajiem kapitālieguldījumiem. Promocijas darbā pētītās biodīzeļdegvielu

sintēzes realizētas apstākļos, kas ir variēti tuvu esošajiem rūpnieciskajiem apstākļiem un biodīzeļdegvielu sintēzes process veikts saskaņā ar pamatshēmu:

- Augu eļļu pāresterifikācija ar metanolu vai etanolu, izmantojot dažādus sārmainos katalizatorus (KOH, NaOH un NaOCH₃);
- Reakcijas apstādināšana;
- Biodīzeļdegvielas izdalīšana;
- Biodīzeļdegvielas esteru satura kontrole.
- Biodīzeļdegvielas procesa iznākuma kontrole

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Ķīmiskie reģenti un aprīkojums

Biodīzeļdegvielas iegūšanas procesu realizējām ar rafinētu rapšu eļļu (SIA „Iecavnieks”). KOH, NaOH, metanols un 35% sālsskābe tika iegādāti no kompānijas *Sigma – Aldrich*, bet 25% NaOCH₃ šķīdums no SIA „Latraps” biodīzeļdegvielas rūpnīcas. absolutizēts etanols tika iegādāts no SIA „Jaunpagasts plus”. Visu reģentu ķīmiskā tīrība bija augstāka par 98%. Pētījumos, kur tika pētīta konvekcijas sildīšanas ietekme uz pāresterificēšanās procesu, izmantotas 0.25 un 1.0 l stikla apaļkolbas ar atteces dzesinātāju, ūdens vanna un plītiņa *Ika, MSC Basic C* ar magnētisko maisītāju un termoregulatoru. Ultraskaņas pētījumos tika izmantots *Hielscher UP200S* 200W 24kHz ultraskaņas procesors, bet eksperimentos ar mikroviļņiem izmantojām *Milestone Ethos 1* 2.45GHz, 1500W laboratorijas mikroviļņu reaktoru. Biodīzeļdegvielu paraugu attīrīšanai no jēlglicerīna, eļļas, metanola, neorganiskajiem sāļiem, katalizatora paliekām, taukskābēm ūdens un citiem piemaisījumiem tika izmantota laboratorijas centrifūga *Sigma 4K15*, bet gaistošo vielu atdestilēšanai pirms analīzēm lietots vakuuma rotācijas ietvaicētājs *Heidolph Laborota 4002 - Control*.

2.2. Eksperimentālās procedūras

2.2.1. Rapšu eļļas pāresterificēšana, izmantojot konvekcijas sildīšanu

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. Eksperimentos tika izmantota mainīgo faktoru ietekmes pētīšanas metodika [266-269], kura līdzīga publicētajai [270]. Katrs eksperimentālais paraugs (eļļas sākuma masa 100g) tika iegūts to ik pēc plānotā laika (2 – 180 min) (skat. 3.5. - 3.21. att.) izsūcot (5 ml) no reakcijas maisījuma ar speciālu tam paredzētu vienreiz lietojamu polietilēna pipeti. Visu eksperimentu laikā reakcijas masas maisīšanas ātrums tika saglabāts konstants (1200 apg·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 nepārsniedz 5 sekundes, bet maksimālā temperatūras svārstība ± 1 °C (izmantots termoregulators ar precizitāti ± 0.1 °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 °C). Kad emulsija noslāņojusies, nodala augšējo eļļas slāni, tad no tā ar rotācijas ietvaicētāju 900 Pa spiedienā 90 °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. - 4. piel.).

2.2.2. Rapšu eļļas pāresterificēšana ultraskaņas vidē

Pāresterificēšanās reakcijas eksperimentu metodika ultraskaņas vidē [271] ir atbilstoša tai, kādu izmantojām pētījumos ar konvekcijas sildīšanu (skat. 2.2.1. nod.), bet aprīkojums līdzīgs, kā publicētajos darbos [270, 272-275]. Eksperimenti tika veikti izmantojot *Hielscher UP200S* 200W 24kHz ultraskaņas procesoru un iedarbojoties uz reakcijas maisījumu ar ultraskaņas enerģijas īpatnējo jaudu 0.53 W/g.

2.2.3. Rapšu eļļas pāresterificēšana mikroviļņu vidē

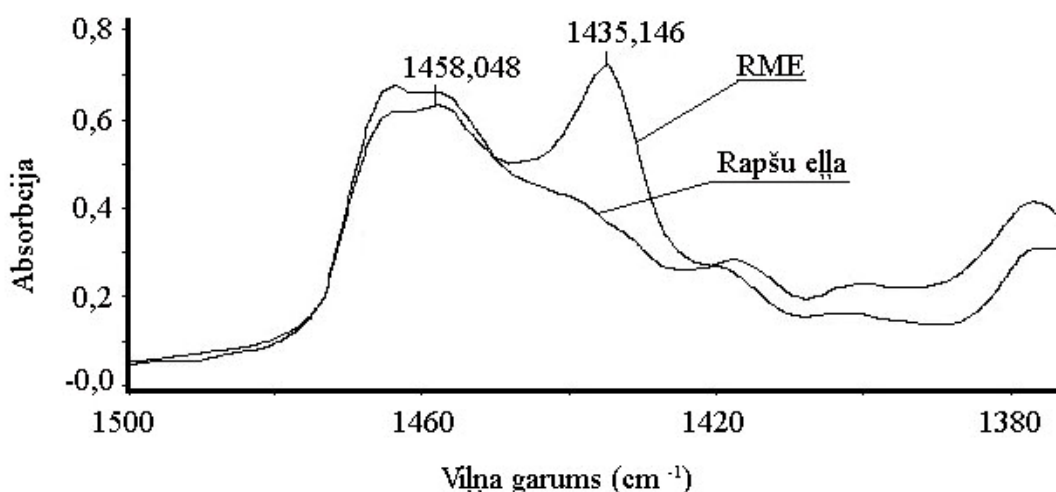
Pāresterificēšanās reakcijas eksperimentu metodika mikroviļņu vidē [276] ir atbilstoša tai, kādu izmantojām pētījumos ar konvekcijas sildīšanu (skat. 2.2.1. nod.), bet aprīkojums līdzīgs, kā publicētajos darbos [163, 277-278]. Eksperimenti tika veikti izmantojot *Milestone Ethos 1* 2.45GHz, 1500W laboratorijas mikroviļņu reaktoru ar automātisku laika, temperatūras un mikroviļņu jaudas kontroli un iedarbojoties uz reakcijas maisījumu ar mikroviļņu enerģijas īpatnējo jaudu 0.93 W/g.

2.2.4. Produktu kvantitatīvās analīžu metodes

Aprēķinos izmantotā rapšu eļļas vidējā molmasa tika aprēķināta no eksperimentāli noteiktā pārzeļošanas skaitļa (pēc standarta LVS EN ISO 18606: 2002), ņemot vērā

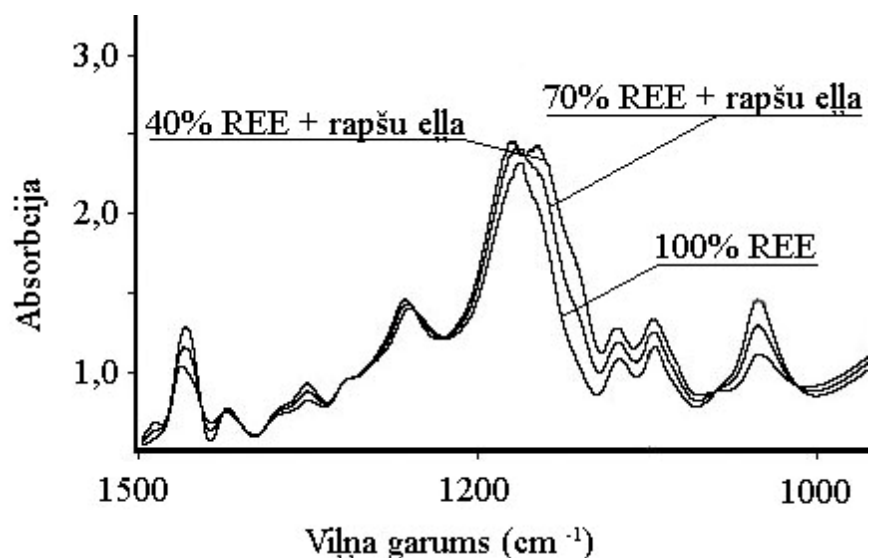
brīvās taukskābes, kuru koncentrācija tika noteikta no skābes skaitļa (pēc standarta LVS EN ISO 14104: 2005. Aprēķinātā molmasa sastādīja $\sim 880.0 \text{ g mol}^{-1}$ un tā ir līdzīga publicētajai [279].

RME un REE saturu noteica ar kompānijas *Thermo Electron Company* infrasarkano 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 saturu 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} (skat. 2.1. att.) līdzīgi kā publicētajos darbos [280-282]. Kalibrēšana veikta ar 30 - 100% (m/m%) RME maisījumiem rapšu eļļā.



2.1. att. RME un rapšu eļļas infrasarkanie spektri

REE noteikšanai tika izmantots mazāko kvadrātu algoritms un spektrālais diapazons no 1100 līdz 900 cm^{-1} (skat. 2.2. att.), līdzīgi kā publicētajos darbos [283-284]. Kalibrēšana veikta ar 40 - 100% (m/m%) REE maisījumiem rapšu eļļā. Ar *FT-IR* iegūtie RME un REE analīžu rezultāti kontrolēti ar gāzu hromatogrāfijas standarta metodi (LVS EN ISO 14103: 2003) un noskaidrots, ka vidējā relatīvā standartnovirze nepārsniedz 1.13%.



2.2. att. REE un rapšu eļļas infrasarkanie spektri

2.2.5. Rezultātu matemātiskā apstrāde

Dotajos apstākļos, lai iegūtu 3.1. un 3.2. lineārās sakarības (skat. 3.1. tab.), ar kuru palīdzību, tika aprēķināti REA procesa iznākumi (konstruējot kinētiskās līknes) no to esteru saturiem (skat. 3.1. nod.), tika izmantota Gausa mazāko kvadrātu metode [285].

REA esteru saturu eksperimentālie dati kinētisko līkņu grafikos (skat. 3.5 – 3.21. att.) tika pārrēķināti par to procesa iznākumiem, izmantojot 3.2. sakarību un reakcijas apstākļu apgabalu robežas, kur šis vienādojums ir lineāra rakstura (skat. 3.1. tab.).

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

Aproksimētās kinētiskās līknes līknes (skat. 3.5 – 3.21. att.), kuras attaino RME procesa iznākuma atkarību no reakcijas mainīgajiem faktoriem (reakcijas laika, temperatūras, metanola molārās attiecības un sārma koncentrācijas) iegūtas, izmantojot lietojumprogrammatūru *Table Curve*.

Rapšu eļļas metanolīzes procesa (NaOCH_3 un ultraskaņa) eksperimentu plānošana, modeļa iegūšana, novērtēšana un optimizācija veikta izmantojot kompānijas *Umetrics* lietojumprogrammatūru *MODDE 9.0*, kuras darbības pamatā ir polinomā regresija [286-287].

3. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

3.1. 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. Novērojām, ka lielā daļā publikāciju vispār netiek definēts, kas ir iznākums un kā tas tiek aprēķināts. Savā darbā, līdzīgi tam kā tas piedāvāts arī vienā no jaunākajiem pētījumiem [288], nonācām pie slēdziena, ka nepieciešams izmantot 2 parametrus – reakcijas iznākumu jeb esteru saturu (AEA saturu) un procesa iznākumu, ar reakcijas iznākumu (esteru saturu) saprotot biodīzeļdegvielas procentuālo saturu esteru slānī bez tā 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. Atšķirībā no esošajām teorētisko pētījumu publikācijām uzskatījām, ka jaunu informāciju var dot nevis divu parametru noteikšana kādos konkrētos apstākļos, bet gan divu parametru noteikšana apstākļus variējot un iegūto raksturojumu savstarpēja salīdzināšana. Analizējot literatūru, visbiežāk zinātnieki savos pētījumos par galveno AEA iegūšanas parametru uzskata esteru saturu [270, 272, 289]. Tomēr eksperimentālajā plānošanā praktiskiem mērķiem svarīgākais parametrs ir AEA procesa iznākums. Atšķirībā no esteru satura AEA procesa iznākums sniedz pilnīgu informāciju par augu eļļu pāresterificēšanās procesu. Biodīzeļdegvielu iegūšanas kinētikas pētījumos vai veicot sistemātisku eksperimentālo plānošanu ar sekojošu procesu optimizāciju, iespējams izmantot arī AEA saturu, kurš adekvāti reprezentē pašas reakcijas, bet ne pilna procesa norisi [266-269]. 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 matemātiskās sakarības biodīzeļdegvielas iegūšanas procesā, izmantojot dažādus apstākļus, katalizatorus un izejvielas. Abi parametri varētu būt lineāri saistīti tikai noteiktos eksperimentālo apstākļu diapazonos. Blakusreakciju rezultātā 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 esterifikācijas reakcijas sekojošās eksperimentālās izdalīšanas un attīrīšanas stadijas realizējas ar augstu efektivitāti.

1. pielikumā apkopoti dati par teorētiski aprēķināto un eksperimentāli divos izvēlētajos punktos (ar reakcijas laiku 60 un 180 min) noteikto REE saturu esteru slānī un šī slāņa masu, par katalizatoru izmantojot KOH, bet RME iegūšanas procesa (par katalizatoru izmantojot KOH, NaOH un NaOCH₃) dati apkopoti attiecīgi 2., 3. un 4. pielikumos.

Vienādojums 3.1. raksturo REA procesa iznākuma saistību ar REA esteru saturu paraugā.

$$Y = \frac{100}{Y_{teor}} \times M \times C, \quad (3.1)$$

kur

- Y – REA procesa iznākums, %;
- M - esteru slāņa masa, g;
- C – REA saturs esteru slānī, %;
- Y_{teor} – maksimālais, teorētiskais REA reakcijas iznākums, g.

Kā liecina 3.1., 3.2., 3.3., un 3.4. attēli, eksistē lineāra korelācija starp REA procesa iznākumiem un REA saturiem noteiktos eksperimenta apstākļu apgabalos. Izmantojot šo apgabalu eksperimentālos datus tika iegūtas lineāras sakarības (skat. 3.2. vien.), kas ļauj no esteru satura (C) vērtībām aprēķināt procesa iznākumu.

$$Y = a \times C + b, \quad (3.2)$$

kur

- C – REA saturs esteru slānī, %;
- Y – REA procesa iznākums, %;
- a - taisnes vienādojuma koeficients (*slope*);
- b – taisnes vienādojuma koeficients (*intercept*).

Taisnes vienādojuma koeficientu (a) un (b), determinācijas koeficienta (R²) vērtības un atšķirīgu reakcijas apstākļu linearitātes apgabalu robežas apkopotas 3.1. tabulā un tās iegūtas pamatojoties uz 1. - 4. pielikumā dotajiem eksperimentālajiem rezultātiem. Lineārie vienādojumi un grafiki, kuri ataino REA procesa iznākuma un satura korelāciju

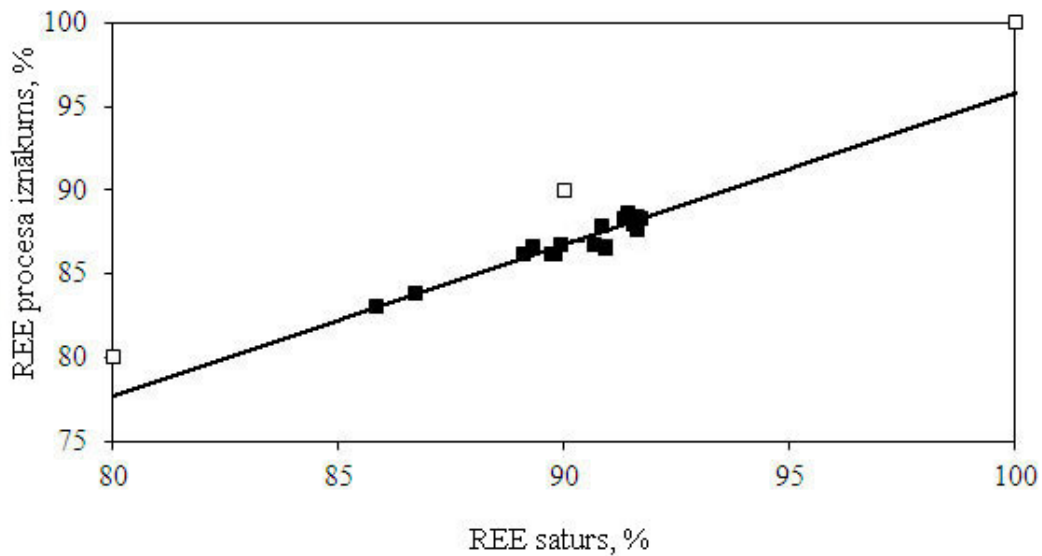
(skat. 3.1. – 3.4. att.) iegūti, izslēdzot augsto katalizatora koncentrāciju apgabalus, kur sakarība starp abiem raksturojumiem ir ar nelineāru raksturu.

3.1. 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 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

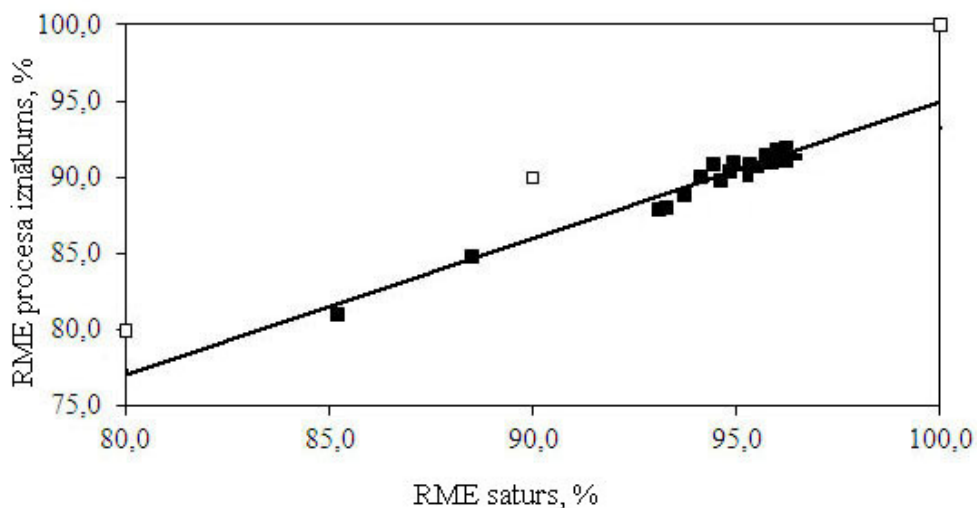
Analizējot iegūtos rezultātus, ja REE iegūšanas reakcijā par katalizatoru izmanto KOH, redzams, ka salīdzinājumā ar RME iegūšanas procesiem determinācijas koeficienta (R²) un taisnes vienādojuma koeficienta (a) vērtības ir līdzīgas kā RME iegūšanas gadījumā (skat. 3.1. tab., 3.1. att., 1. piel.). Nedaudz zemāka koeficienta (a) vērtība ir izskaidrojama ar etanola vājāku reaģētspēju ar rapšu eļļu un REE slāņa apgrūtināto izdalīšanu no reakcijas maisījuma salīdzinājumā ar metanolīzes procesiem. REE apgrūtinātā izdalīšana no reakcijas maisījuma nedaudz samazina arī determinācijas koeficienta (R²) vērtību. Analizējot abu parametru kopsakaru, noskaidrots, ka par 2.2% augstāku KOH koncentrāciju izmantošana REE iegūšanas procesā nav vēlama. Izmantojot paaugstinātas KOH koncentrācijas, etilātjona veidošanās reakcijas rezultātā maisījumā rodas arī palielināts ūdens daudzums (skat. 1.2. att.). Palielināta ūdens daudzuma klātbūtnē KOH pastiprināti pārziēpo triglicerīdus un biodīzeļdegvielu (skat. 1.6. – 1.7. att.). Izdalās liels daudzums ziepju un citu blakusproduktu, kuri ievērojami samazina determinācijas (R²) un (a) koeficientu vērtību. Izmantojot KOH koncentrāciju apgabalus, kuri nepārsniedz 2.2 %, pastāv lineāra sakarība, kura saista REE saturu ar tā procesa iznākumu. Ar šī lineārā vienādojuma palīdzību no REE saturiem iespējams aprēķināt REE procesa iznākumu. Ja procesā izmanto augstākas KOH koncentrācijas par šo apgabalu, produkta procesa iznākums samazinās, kā arī eksperimentiem ir zema REE iegūšanas procesa atkārtojamība, kura samazina rezultātu ticamību.



□ - teorētiskie dati; ■ - eksperimentālie dati

3.1. att. REE procesa iznākuma un satura korelācija par katalizatoru izmantojot KOH

Kā var novērot 3.2. attēlā, pāresterificējot rapšu eļļu ar metanolu KOH, klātbūtnē pieaug (R^2) un (a) vērtības. Koeficientu vērtību pieaugums izskaidrojams ar augstāku metanola reaģētspēju un efektīvāku RME slāņa izdalīšanu no reakcijas maisījuma. RME slāņa masu izdalīt no reakcijas maisījuma vai no skalošanas stadijā izmantotā ūdens ir ievērojami vieglāk un efektīvāk salīdzinājumā ar REE.

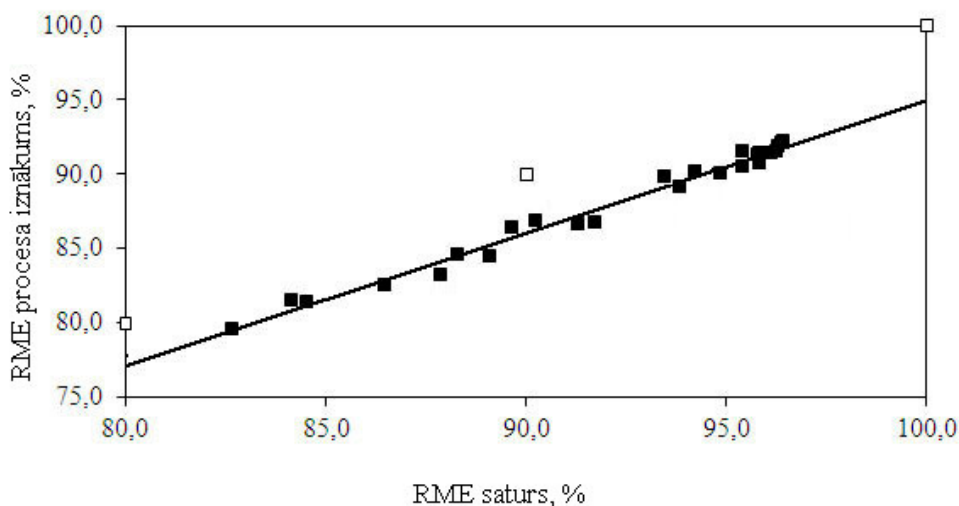


□ - teorētiskie dati; ■ - eksperimentālie dati

3.2. att. RME procesa iznākuma un satura korelācija par katalizatoru izmantojot KOH

Etanols ir mazāk polārs nekā metanols un paaugstina reakcijas maisījumā esošo komponentu savstarpējo šķīdību. Jāņem vērā arī fakts, ka etanolīzes procesā izmantojot vienādas spirtu molārās attiecības, etanola daudzums (pēc tilpuma vai masas) attiecībā pret eļļu ir ievērojami augstāks kā ņemot metanolu, kā rezultātā tikai pazeminās REE slāņa izdalīšanas procesa efektivitāte stabilas emulsijas veidošanās ietekmē. Rapšu eļļas metanolīzes un etanolīzes KOH koncentrāciju apgabali, kuros eksistē lineāra sakarība starp abiem raksturojumiem un kuros var sasniegt maksimāli augstu produkta procesa iznākumu, ir ļoti līdzīgi un nepārsniedz 2.2% (skat. 3.1. tab., 2. piel.).

RME iegūšanas procesā par katalizatoru izmantojot NaOH un KOH, determinācijas koeficienta (R^2) un (a) vērtības ir ļoti līdzīgas (skat. 3.1. tab., 3.3. att., 3. piel.). Pēc tā var secināt, ka arī paši biodīzeļdegvielas iegūšanas procesi ir līdzīgi. Galvenā atšķirība ir katalizatoru koncentrāciju apgabalos, kuros eksistē lineāra sakarība. Lineāro sakarību apgabals NaOH gadījumā nepārsniedz 1.5%, bet KOH gadījumā tas ir 2.2%. NaOH koncentrāciju linearitātes apgabalu robežu atšķirība ir izskaidrojama ar KOH un NaOH molekulu masu atšķirībām. KOH molmasa ir 1.4 reizes lielāka par NaOH molmasu un, ja abi katalizatori darbotos vienādi, būtu jāsapņūda, ka lineārais apgabals KOH gadījumā beigsies 2.1% līmenī. Tas ir ļoti tuvu eksperimentāli noteiktajam, no kurienes seko, ka nātrija un kālija ziepes aptuveni vienādi traucē produkta izdalīšanu.



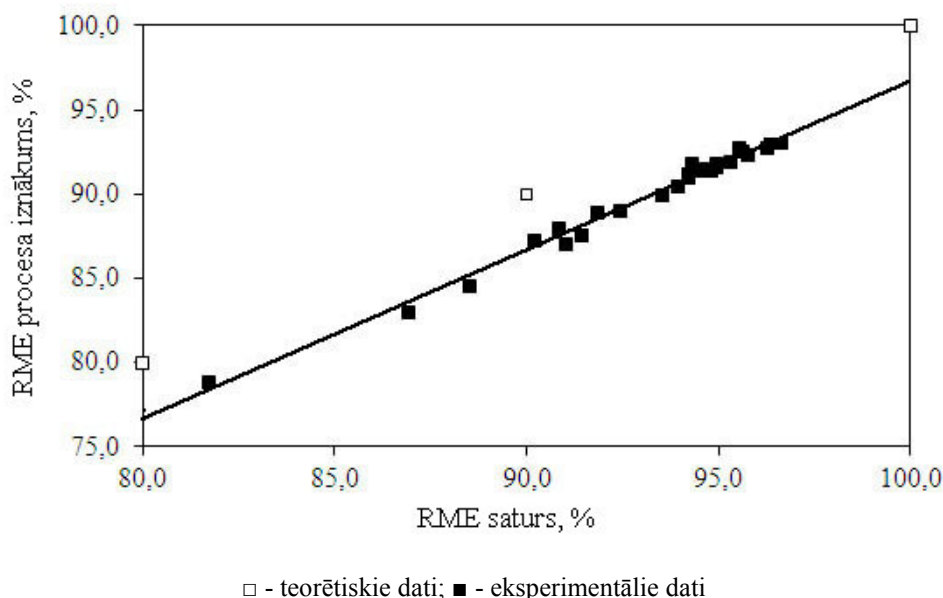
□ - teorētiskie dati; ■ - eksperimentālie dati

3.3. att. RME procesa iznākuma un satura korelācija par katalizatoru izmantojot NaOH

Jāsecina, ka metanolīzes procesā NaOH aktivitāte salīdzinājumā ar KOH izrādīsies augstāka, bet tā pielietošanas apgabalu koncentrāciju robežas būs šaurākas, ja katalizatora

daudzumu mērīs masas % no eļļas masas (kā tas parasti arī tiek darīts), tomēr pēc savas būtības abu katalizatoru darbībā nav nozīmīgu atšķirību.

RME iegūšanas procesā par katalizatoru izmantojot NaOCH₃, taisnes vienādojuma koeficienta vērtība (a) ir augstāka kā KOH vai NaOH gadījumos (skat. 3.1. tab., 3.4. att. 4. piel.), kas liecina par augstu aktivitāti un neapgrūtinātu produkta izdalīšanu. Par to liecina arī augstā determinācijas koeficienta (R²) vērtība. Salīdzinājumā ar KOH un NaOH, izmantojot komerciāli pieejamo 25% NaOCH₃ šķīdumu metanolā reakcijas maisījumā gandrīz neatrodas ūdens un tas nerodas metilētāja ģenerēšanas reakcijā, jo šis jons jau ir katalizatora sastāvā. Pāresterifikācijas process NaOCH₃ klātbūtnē salīdzinājumā ar sārmiem ir atšķirīgs (skat. 1.2., 1.6. – 1.9. att.). Šo iemeslu dēļ maksimālais lineārais katalizatoru koncentrāciju apgabals NaOCH₃ gadījumā ir plašāks un sastāda 3% no eļļas masas.



3.4. att. RME procesa iznākuma un satura korelācija par katalizatoru izmantojot NaOCH₃

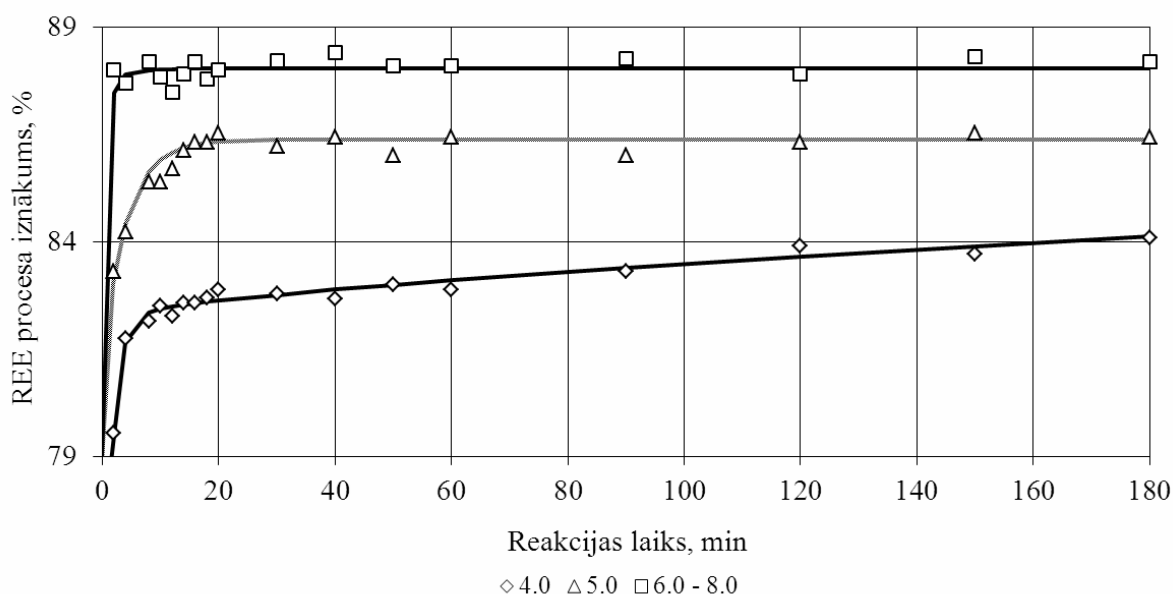
Analizējot iegūtos eksperimentālos datus varam iedalīt katalizatoru un spirtu sistēmas pēc to katalītiskās ietekmes uz pāresterifikācijas procesu > NaOH – CH₃OH > NaOCH₃ – CH₃OH > KOH – CH₃OH > KOH – CH₃CH₂OH un pēc esteru slāņa izdalīšanas efektivitātes NaOCH₃ – CH₃OH > NaOH – CH₃OH > KOH – CH₃OH > KOH – CH₃CH₂OH. Katalizatoru koncentrāciju apgabali, kas ir augstāki par 3.1. tabulā norādītajām robežām, ir uzskatāmi par nepiemērotiem, jo produkta procesa iznākums tajos samazinās un procesa atkārtotamība ir zema dažādu nelabvēlīgu blakusreakciju dēļ (skat. 1.2., 1.6. – 1.9. att.).

3.2. REE iegūšana KOH katalīzes apstākļos

Metanola vietā izmantojot etanolu, būtu iespējams paplašināt vietējo izejvielu bāzi, kā arī produkts būtu pilnībā pieskaitāms atjaunojamajiem resursiem [293]. Augu eļļu etilsteriem salīdzinājumā ar metilesteriem ir augstāks cetāna skaitlis un siltumietilpība [79], labākas zemo temperatūru [249] un izplūdes gāzu emisiju īpašības [294], kā arī tie straujāk noārdās nonākot apkārtējā vidē [295]. Attīstot Latvijā REE ražošanu, ievērojami palielinātos etanola ražotņu skaits un apjomi. Palielinātos arī vietējo zemnieku un kokrūpnieku ieņēmumi, jo tiktu racionālāk izmantoti šo nozaru ražošanas pārpalikumi (celulozi un cieti saturošas izejvielas). Minētie faktori ievērojami attīstītu Latvijas tautsaimniecību, samazinot enerģētisko atkarību no citām valstīm, kā arī palielinātos LR budžeta ieņēmumi uz nodokļu rēķina. Lai noskaidrotu REE iegūšanas reakcijas apstākļus [266] no Latvijā ražotas rapšu eļļas, veiktas eksperimentu virknes par pamatu izmantojot rūpnieciskajiem procesiem raksturīgus apstākļus [296-298] un mainot KOH koncentrāciju (0.5 - 2.2 masas % no eļļas), etanola molāro attiecību pret eļļu (4.0 – 8.0 moli), reakcijas temperatūru (20 - 90°C) un reakcijas laiku (2 – 180 minūtes). Izpētot pāresterificēšanās reakcijas kinētiku un mainīgo faktoru ietekmi uz biodīzeļdegvielas ieguves procesu, iespējams iegūt maksimālu produkta procesa iznākumu ar minimālu izejvielu, laika un energoresursu patēriņu [291]. Lai izpētītu rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu, kā mainīgie faktori tika izvēlēti KOH koncentrācija, etanola molārā attiecība pret eļļu, reakcijas temperatūra un laiks. Par reakcijas norises kontroles parametru tika izvēlēts REE saturs esteru slānī pēc reakcijas blakusproduktu un citu piemaisījumu atdalīšanas [270].

3.5. attēls ataino etanola molārās attiecības ietekmi uz rapšu eļļas pāresterificēšanās reakcijas procesa kinētiku 70 °C temperatūrā ar KOH koncentrāciju 2.0% no eļļas masas. Dotajos apstākļos, uz 1 molu eļļas ņemot 4.0 molus etanola, 2 minūšu laikā REE procesa iznākums attiecīgi sasniedz ~79.5%, bet robežās no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~84.1%. Ja tiek ņemti 5.0 moli etanola, 2 minūšu laikā REE procesa iznākums sasniedz ~83.3%, bet, kad sistēmā iestājas līdzsvars (20 min), REE procesa iznākums palielinās no ~86.0 līdz ~86.5%. Ņemot 6.0 – 8.0 molus etanola, pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau pēc 2 minūtēm sistēmā iestājas līdzsvars, sasniedzot REE procesa iznākumu no ~87.7 līdz ~88.2%. Mūsu rezultāti ir līdzīgi tiem, kā norāda autori savos pētījumos [196, 299-300]. Lai eļļas pāresterificēšanās noritētu efektīvi, ar visaugstāko REE procesa iznākumu, reakcijai jāizmanto vismaz 6.0 moli etanola uz vienu molu eļļas. Mūsu pētījumi rāda, ka eļļu pāresterificējot ar etanolu (≥ 4.0 moli uz molu eļļas), pēc reakcijas jēglicerīna fāze

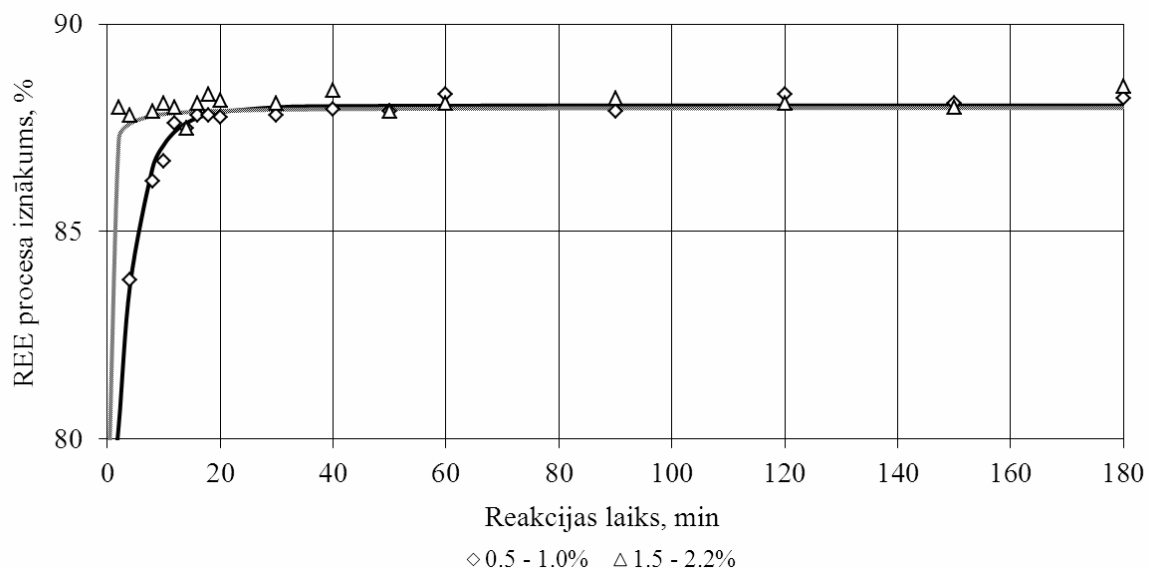
nodalās daudz lēnāk nekā RME gadījumā, kas ievērojami apgrūtina REE izdalīšanu. Jēlglicerīna fāzes nodalīšanas autori savā darbā [196] skaidro ar eļļas, jēlglicerīna, biodīzeļdegvielas un spirta savstarpējo šķīdību. Palielinoties spirta molekulas ogļūdeņražu virknes garumam vai koncentrācijai, pieaug pāresterificēšanās reakcijas komponentu savstarpējā šķīdība, veidojot stabilu homogēnu vidi, kuru var sagraut tai pievienojot ūdeni, glicerīnu, vai iztvaicējot neizreaģējušo etanolu [249].



3.5. att. Etanola un eļļas molārās attiecības ietekme uz REE iegūšanas reakcijas norisi

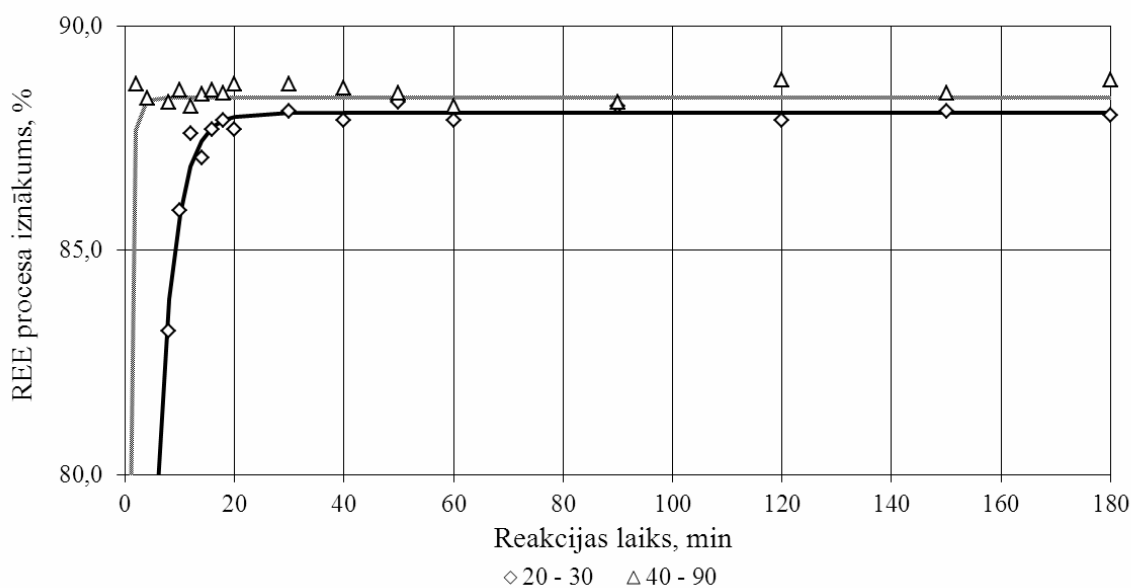
3.6. attēls ataino katalizatora (KOH) koncentrāciju ietekmi uz rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu, 70 °C temperatūrā ar 7.0 moliem etanola uz 1 molu eļļas. Dotajos apstākļos, ņemot 0.5 – 1.0% KOH, 2 minūšu laikā REE procesa iznākums sasniedz ~78.5%, bet iestājoties līdzsvaram (20 min), nepārsniedz ~88.2%. Ņemot 1.5 – 2.2% KOH, pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau pēc 2 minūtēm sistēmā iestājas līdzsvars, sasniedzot REE procesa iznākumu no ~87.6 līdz ~88.5%. Kā norāda autori savos darbos, augu eļļu pāresterificēšanai ar etanolu visefektīvākais sārma katalizators ir KOH [301-302]. Pēc reakcijas kinētikas datiem visaugstāko efektivitāti iespējams iegūt, izmantojot 0.5 - 1.0% KOH (no eļļas masas) [296, 303], bet, ievērojami paaugstinot katalizatora koncentrāciju, tiek novērota reakcijas maisījuma sabiezēšana apgrūtinot produkta izdalīšanu [304-305]. Eksperimentos iegūtie rezultāti, kuros izmanto absolutizētu laboratorijas etanolu, ir ļoti līdzīgi tiem, kuros lieto bioetanolu [290, 292]. Pēc mūsu eksperimentālajiem datiem (skat. 3.1. tab.) noskaidrots, ka dotajos apstākļos izmantojot

KOH koncentrācijas, kas augstākas par 2.2 %, rodas ievērojams daudzums ziepju, apgrūtinot produkta izdalīšanu.



3.6. att. KOH koncentrācijas ietekme uz REE iegūšanas procesu

3.7. attēls ataino temperatūras ietekmi uz rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu, izmantojot KOH koncentrāciju 2.0% no eļļas masas un 7.0 molus etanola uz 1 molu eļļas. Reakciju veicot 20 – 30 °C 2 minūšu laikā REE procesa iznākums sasniedz ~69.9%, bet, iestājoties līdzsvaram (20 min), nepārsniedz ~88.1%.



3.7. att. Temperatūras ietekme uz REE iegūšanas procesu

Ja reakciju realizē 40 – 90 °C temperatūrā, jau pēc 2 minūtēm sistēmā iestājas līdzsvars, sasniedzot REE procesa iznākumu no ~88.2 līdz ~88.8%. Pēc publicēto darbu autoru rezultātiem temperatūras paaugstināšanas ietekme (20 - 80 °C) uz augu eļļas etanolīzi var būt negatīva [296], nenozīmīga [306] vai pat pozitīva [249].

Mūsu rezultāti rāda, ka reakcijā līdz 180 min, paaugstinot temperatūru, pieaug tikai līdzsvara iestāšanās ātrums gandrīz neizmainot pašu līdzsvaru.

Biodīzeļdegvielas rūpniecībā izmantojot metanola vietā etanolu būtu iespējams paplašināt vietējo izejvielu bāzi. Standarts LVS EN 14124 nosaka, ka RME esteru saturam jābūt >96.5%. REE standarts nav izstrādāts, tomēr eksperimenti būtu jāturpina, jo ar sārmainās katalīzes vienstadijas metodi nav iespējams iegūt pietiekoši augstu REE esteru saturu (maks. 91.3%) un līdz ar to arī procesa iznākumu. Galvenie REE iegūšanas apstākļi KOH klātbūtnē un rezultāti apkopoti 3.2. tabulā.

3.2. tabula

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

Pēc iegūtajiem rezultātiem un kinētiskajām līknēm noskaidroti vienstadijas REE iegūšanas metodes optimālie apstākļi (skat. 3.2. tab.). Lai noskaidrotu un precizētu optimālo apstākļu adekvātumu un ticamību, veicām tiešu eksperimentu, kur noteicām procesa iznākumu. 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. 3.2. vien., 3.1. tab.). Šī

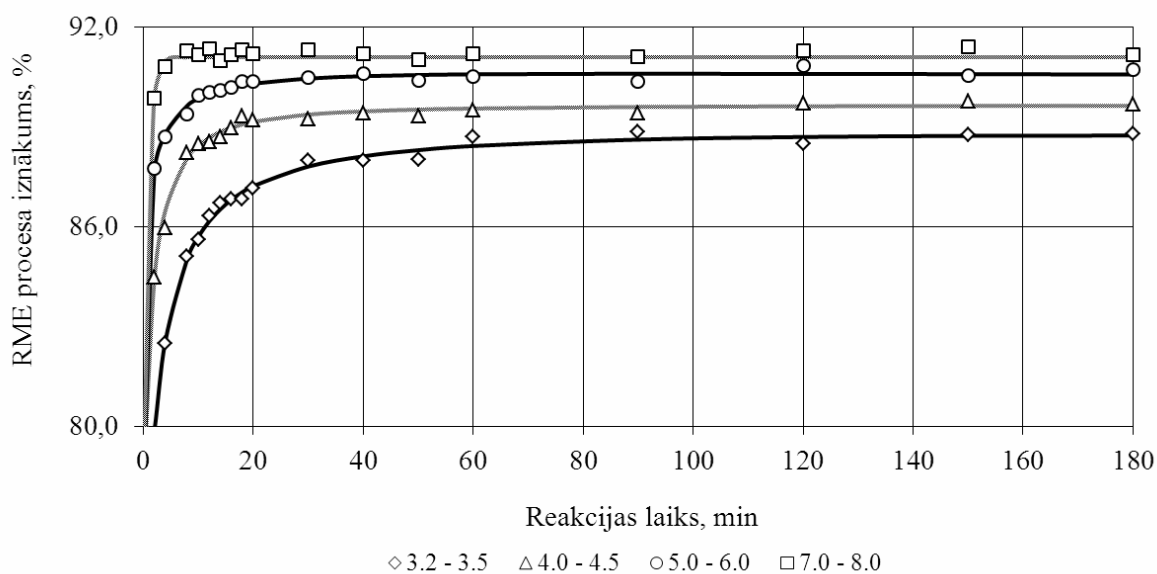
starpība nepārsniedz eksperimentālās kļūdas robežas. Iegūtie eksperimentālie dati apstiprina secinājumus par izmantotā lineārā vienādojuma un tā reakcijas apstākļu apgabalu robežu pareizību.

3.3. RME iegūšana KOH katalīzes apstākļos

Pašreiz Latvijā rūpniecībā KOH kā RME iegūšanas katalizatoru izmanto vienīgi SIA „Bio-Venta”. Visās biodīzeļdegvielas ražotnēs, kuras pielāgotas NaOH vai NaOCH₃ izmantošanai, var lietot arī KOH. Tāpēc ir svarīgi noskaidrot KOH ietekmi uz RME iegūšanas procesu. Lai noskaidrotu kālija hidroksīda koncentrācijas, metanola molārās attiecības, temperatūras un reakcijas laika ietekmi uz RME iegūšanas procesa norisi [267], veiktas eksperimentu virknes, par izejvielu izmantojot Latvijā ražotu rapšu eļļu. Eksperimentiem izmantoti rūpnieciskajiem procesiem [193, 307, 305-315] raksturīgi apstākļi un mainītas KOH koncentrācijas (0.5 – 2.2 masas % no eļļas), metanola molārās attiecības (3.2 – 8.0 moli uz 1 molu eļļas) un reakcijas temperatūras (30 – 80 °C) ar reakcijas laiku no 2 līdz 180 minūtēm.

3.8. attēls ataino metanola molārās attiecības ietekmi uz rapšu eļļas pāresterificēšanās reakcijas procesu, 60 °C temperatūrā ar KOH koncentrāciju 2.0% no eļļas masas. Dotajos apstākļos, ņemot 3.2 - 3.5 molus metanola uz 1 molu eļļas, 2 minūšu laikā RME procesa iznākums attiecīgi sasniedz ~79.2%, bet robežās no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~88.8%. Ņemot 4.0 - 4.5, 5.0 - 6.0 un 7.0 – 8.0 molus metanola uz 1 molu eļļas, pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau 2 minūšu laikā tiek sasniegts, attiecīgi, ~84.5, ~87.7 un ~89.8% augsts RME procesa iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājas, attiecīgi, ~40, ~20 un ~8 minūtēs sasniedzot RME procesa iznākumu ~89.3 - 89.9, ~90.4 - 90.8 un ~91.0 - 91.4%. Kā norāda autori savos pētījumos [58, 93, 172, 198, 287, 312], lai eļļas metanolīze noritētu efektīvi ar visaugstāko RME procesa iznākumu, reakcijai jāizmanto vismaz 6.0 moli metanola uz 1 molu eļļas. Citos pētījumos noskaidrots, ka visefektīvāk izmantot 7.8 – 8.1 moli metanola uz 1 molu eļļas [316]. No mūsu pētījumu rezultātiem jāsecina, ka visaugstāko RME procesa iznākumu ar visstraujāko līdzsvara iestāšanās ātrumu iespējams iegūt izmantojot ≥ 5.0 molus metanola uz 1 molu eļļas. Eksperimentālā procesa gaitā novērojām, ka ņemot ≥ 6.0 molus metanola uz 1 molu eļļas, rodas grūtības ar biodīzeļdegvielas izdalīšanu un attīrīšanu, jo gravitācijas ietekmē noslāņojas tikai daļa jēlglicerīna. Pārējais liekais metanols, katalizatora paliekas un jēlglicerīns paliek homogēns

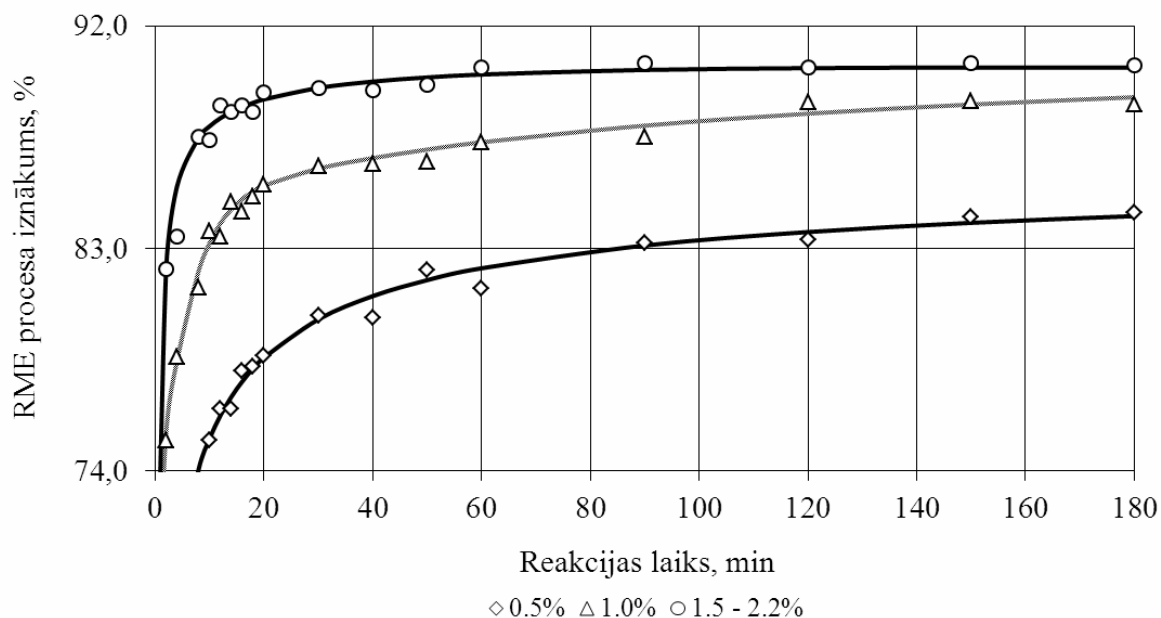
maisījumā ar biodīzeļdegvielu, ievērojami apgrūtinot RME mazgāšanas procedūru ar ūdeni. To pašu parādību bija novērojuši zinātnieki savos pētījumos iegūstot biodīzeļdegvielu no dažādām augu eļļām [317]. Jēlglicerīna fāzes nepilnīgu nodalīšanos pētnieki [196] skaidro ar eļļas, jēlglicerīna, biodīzeļdegvielas un spirta savstarpējo šķīdību. Palielinoties spirta molekulas ogļūdeņražu virknes garumam vai koncentrācijai, pieaug pāresterificēšanās reakcijas komponentu savstarpējā šķīdība, veidojot stabilu homogēnu vidi, kuru var sagraut tai pievienojot ūdeni, glicerīnu, vai iztvaicējot neizreāģējušo metanolu [249].



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

3.9. attēls ataino katalizatora (KOH) koncentrāciju ietekmi uz rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu, 60 °C temperatūrā ar 4.0 moliem metanola uz 1 molu eļļas. Ņemot 0.5 un 1.0% KOH (no eļļas masas), 2 minūšu laikā RME procesa iznākums attiecīgi sasniedz ~65.1 un ~75.2%, bet robežās no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~84.4 un ~89.0%. Palielinot KOH koncentrāciju līdz 1.5 – 2.2%, pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau 2 minūšu laikā tiek sasniegts 90.3% augsts RME procesa iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājas attiecīgi ~60 minūtēs, sasniedzot RME procesa iznākumu ~90.3 - 90.5%. Zinātnieku pētījumi rāda, ka veicot augu eļļu metanolīzi par katalizatoru izmantojot KOH, visaugstāko RME procesa iznākumu iespējams iegūt izmantojot ~1.0% KOH no eļļas masas, bet paaugstinot katalizatora koncentrāciju, procesa iznākums krītas [58, 318]. Citu zinātnieku pētījumi rāda, ka optimālais metanolīzes efekts sasniedzams, izmantojot KOH koncentrāciju robežās no 1 līdz 2.0% no eļļas masas. Mūsu pētījumi rāda,

ka dotajos apstākļos reakcijā līdz 180 min visefektīvākā KOH koncentrācija ir $\geq 1.5\%$ no eļļas masas, ar kādu pāresterificēšanās reakcijas līdzsvars iestājas ievērojami straujāk, sasniedzot maksimālo RME procesa iznākumu.

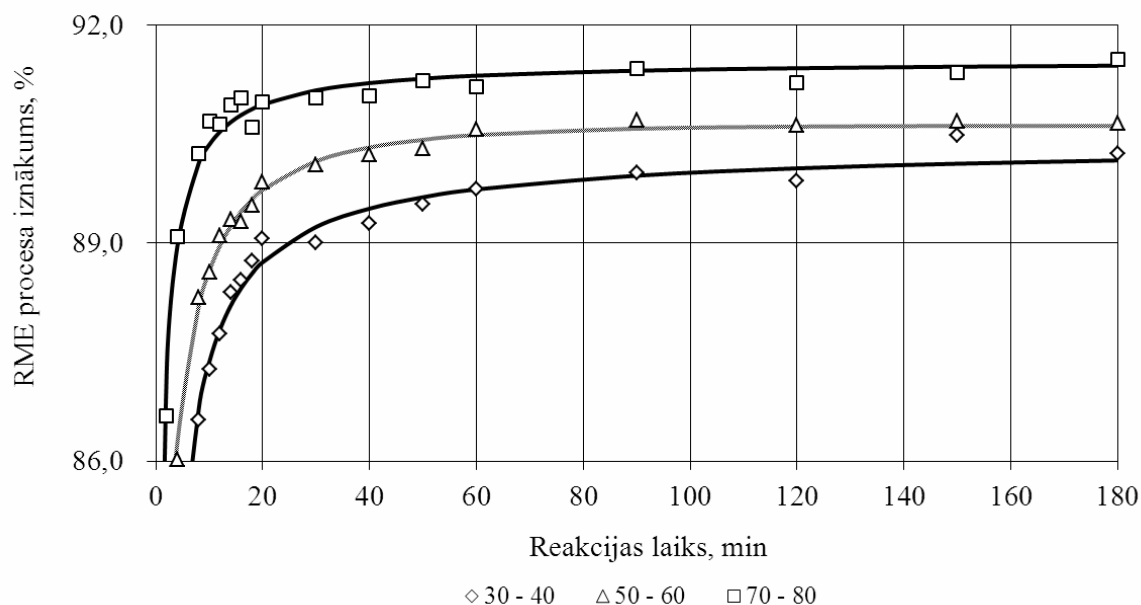


3.9. att. KOH koncentrācijas ietekme uz RME iegūšanas procesu

3.10. attēls ataino temperatūras ietekmi uz rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu, izmantojot KOH koncentrāciju 2.0% no eļļas masas un 4.0 molus metanola uz 1 molu eļļas. Reakciju veicot 30 – 40 °C, 2 minūšu laikā RME procesa iznākums attiecīgi sasniedz ~79.1%, bet robežās no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~89.3 - 89.9%.

Ja reakciju realizē 50 - 60 un 70 – 80 °C temperatūrā, 2 minūšu laikā RME procesa iznākums attiecīgi sasniedz ~84.2 un ~86.6%. Reakcijas līdzsvars iestājas attiecīgi ~30, 14 un 8 minūtēs, sasniedzot RME procesa iznākumu ~89.4 - 90.7 un ~90.2 - 91.5%. Kā norāda autori savos pētījumos, augu eļļu pāresterificēšanās reakciju ieteicams veikt sildot 60 - 65 °C temperatūrā, kura ir tuva metanola viršanas temperatūrai (~65 °C) [232, 319-320]. Izmantojot šādu temperatūras intervālu reakciju iespējams efektīvi veikt atmosfēras spiedienā un iegūt augstu RME procesa iznākumu īsā reakcijas laikā. Citi pētījumi rāda, ka izmantojot līdzīgu aprīkojumu, labāki rezultāti sasniedzami, izmantojot augstāku temperatūru (70 °C) un mazākus katalizatora daudzumus (0.28%) [318]. Mūsu iegūtie rezultāti rāda, ka visaugstāko RME procesa iznākumu ar vissīkāko līdzsvara iestāšanās laiku iespējams iegūt 70 - 80 °C. Izmantojot 4.0 molus metanola uz 1 molu eļļas, lielākā daļa metanola izreaģē pirmajās 5 - 10 sekundēs (var novērot strauju krāsas maiņu no gaiši

dzeltenas uz gaiši brūnu). Metanola un eļļas molārās attiecības, katalizatora koncentrācijas un temperatūras ietekmes pētījumos uz pāresterificēšanās procesu iegūtie līdzsvara iestāšanās laiki reakcijā līdz 180 min ir līdzīgi publikācijās norādītajiem [321-325].



3.10. att. Temperatūras ietekme uz RME iegūšanas procesu

Galvenie RME iegūšanas apstākļi KOH klātbūtnē un rezultāti apkopoti 3.3. tabulā.

3.3. tabula

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 iegūšanas procesā salīdzinājumā ar REE tiek novērotas divas pozitīvas atšķirības:

- Iespējams iegūt augstāku esteru saturu (maks 96.8%) un līdz ar to arī procesa iznākumu;
- Efektīvāka esteru slāņa nodalīšana no reakcijas masas.

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 masas. Uzlabojoties esteru slāņa nodalīšanas procesam, pieaug arī RME procesa iznākums. REE iegūšanas procesa gadījumā KOH koncentrācijas un temperatūras ietekme uz reakcijas kinētiku ir samērā zema. REE iegūšanas procesos līdzsvars iestājas straujāk kā RME gadījumā, bet ar zemu esteru saturu un procesa iznākumu. Izmantojot noteiktos optimālos apstākļus (skat. 3.3. tab.), eksperimentāli noteiktais 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. 3.2. vien., 3.1. tab.). Šī starpība nepārsniedz eksperimentālās kļūdas robežas. Iegūtie eksperimentālie dati apstiprina secinājumus par izmantotā lineārā vienādojuma un ieteicamo reakcijas apstākļu robežu pareizību.

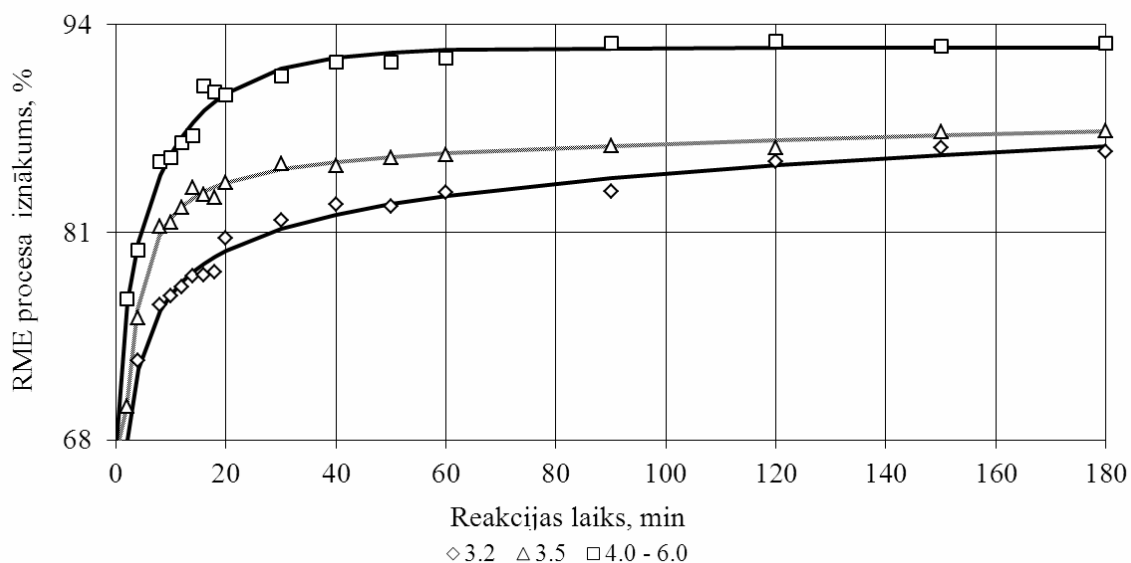
3.4. RME iegūšana NaOH katalīzes apstākļos

3.4.1. Izmantojot konvekcijas sildīšanu

NaOH ir viens no plašāk lietotajiem biodīzeļdegvielas ražošanas katalizatoriem. NaOH ir augsta katalītiskā aktivitāte augu eļļu vai dzīvnieku tauku pāresterificēšanās procesos un tā tirgus cena ir zemāka nekā KOH un NaOCH₃ [326]. Pasaulē un Latvijā NaOH kā biodīzeļdegvielas katalizators tiek lietots samērā plaši un ir svarīgi noskaidrot tā ietekmi uz RME iegūšanas procesu. Lai noskaidrotu RME iegūšanas reakcijas apstākļus [268, 327-330] no Latvijā ražotas rapšu eļļas, veiktas eksperimentu virknes par pamatu izmantojot rūpnieciskajiem procesiem raksturīgus apstākļus [190, 331-335] un mainot NaOH koncentrāciju (0.2 – 1.5 % no eļļas masas), metanola un eļļas molārās attiecības (3.2 – 6.0 moli), reakcijas temperatūru (30 - 80°C) un reakcijas laiku (2 – 180 minūtes).

3.11. attēls ataino metanola un eļļas molāro attiecību ietekmi uz rapšu eļļas pāresterificēšanās reakcijas procesu, 60 °C temperatūrā ar NaOH koncentrāciju 0.5% no

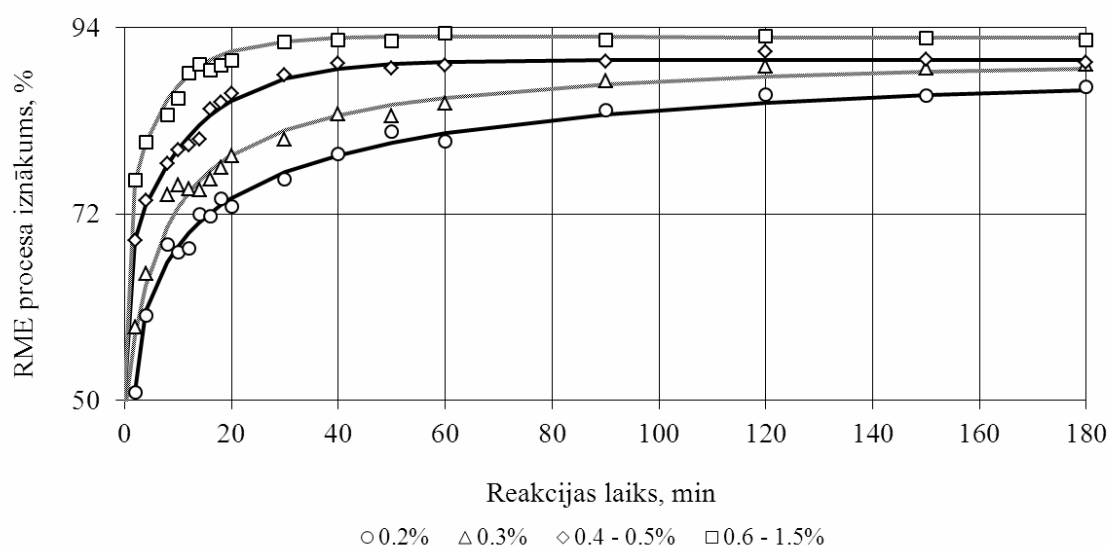
eļļas masas. Dotajos apstākļos, ņemot 3.2 un 3.5 molus metanola uz 1 molu rapšu eļļas, 2 minūšu laikā RME procesa iznākums attiecīgi sasniedz ~67.8 un ~70.1%, bet robežās no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~86.1 un ~87.3%. Ņemot 4.0 – 6.0 metanola, pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau 2 minūšu laikā tiek sasniegts ~76.8% augsts biodīzeļdegvielas procesa iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājas ~40 minūtēs, sasniedzot RME procesa iznākumu ~91.6 – 92.9%. Kā norāda autori savos pētījumos [193], lai iegūtu visaugstāko biodīzeļdegvielas procesa iznākumu reakcijai jāizmanto 6.0 – 15.0 moli metanola uz vienu molu eļļas. Tomēr, palielinot metanola koncentrāciju, pasliktinās glicerīna fāzes nodalīšanās, ievērojami apgrūtinot biodīzeļdegvielas izdalīšanu [336]. Mūsu pētījumi rāda, ka lai iegūtu biodīzeļdegvielu ar augstu procesa iznākumu un reakcijas laiku līdz 180 min, jāņem tikai 4.0 moli metanola uz vienu molu eļļas, jo palielinot metanola pārākumu, reakcijas ātrums pieaug nenozīmīgi un iestājoties līdzsvaram procesa iznākums paliek nemainīgs neatkarīgi no ņemtā metanola daudzuma. Ņemot 4.0 molus metanola uz 1 molu eļļas, arī glicerīna fāze nodalās ļoti strauji, veicinot biodīzeļdegvielas separāciju no reakcijas maisījuma.



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

3.12. attēls ataino katalizatora (NaOH) koncentrācijas ietekmi uz rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu 60 °C temperatūrā ar 4.0 moliem metanola uz 1 molu eļļas. Dotajos apstākļos, ņemot 0.2 un 0.3% NaOH no eļļas masas, 2 minūšu laikā RME procesa iznākums attiecīgi sasniedz ~51.0 un ~58.7%, bet robežās no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~86.2 un ~88.8%. Palielinot NaOH koncentrāciju līdz 0.4 – 0.5 un 0.6 -1.5%, pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau 2 minūšu laikā tiek sasniegts attiecīgi ~68.8

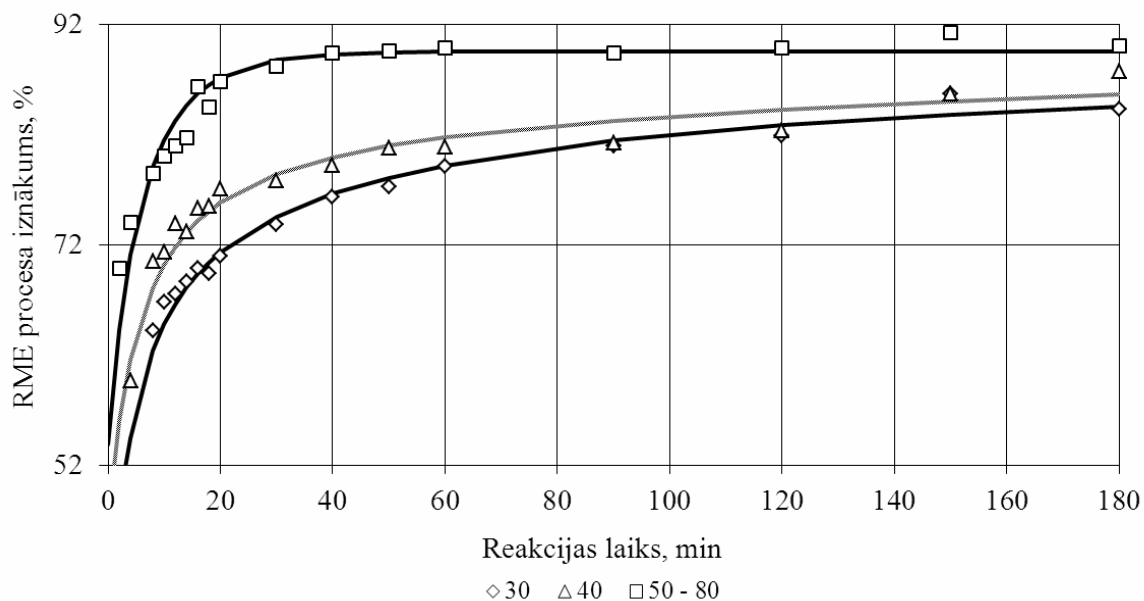
un ~75.9% augsts biodīzeļdegvielas procesa iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājas ~40 un ~30 minūtēs, attiecīgi sasniedzot RME procesa iznākumu ~89.8 – 91.1% un ~92.5 – 93.0%. Kā autori norāda savos darbos [201-202], lai iegūtu visaugstāko RME procesa iznākumu ar vismazāko katalizatora patēriņu, visefektīvākā NaOH koncentrācija ir no 0.3 līdz 0.5% no eļļas masas. Mūsu pētījumi rāda, ka biodīzeļdegvielas ražošanā, reakcijā līdz 180 min būtu vēlams izmantot NaOH koncentrāciju $\geq 0.4\%$, jo pie šādiem katalizatoru daudzumiem reakcija norit strauji un ar visaugstāko biodīzeļdegvielas procesa iznākumu. Palielinot NaOH koncentrāciju virs 0.8%, reakcijas ātrums un RME procesa iznākums vairs nepieaug, bet tiek apgrūtināta biodīzeļdegvielas atdalīšana un attīrīšana no jēlglicerīna slāņa, jo rodas ievērojams daudzums ziepju.



3.12. att. NaOH koncentrācijas ietekme uz RME iegūšanas procesu

3.13. attēls ataino temperatūras ietekmi uz rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu, izmantojot NaOH koncentrāciju 0.5% no eļļas masas un 4.0 molus metanola uz 1 molu eļļas. Reakciju veicot 30 un 40 °C, 2 minūšu laikā RME procesa iznākums attiecīgi sasniedz ~37.6 un ~50.2%, bet robežās no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~84.3 un ~87.7%. Reakciju veicot 50 – 80 °C, 2 minūšu laikā tiek sasniegts ~69.8% augsts RME procesa iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājas ~40 minūtēs, sasniedzot RME procesa iznākumu ~89.6 - 91.2%. Kā norāda autori savā darbā [188], temperatūras paaugstināšana ievērojami ietekmē pāresterificēšanās reakcijas līdzsvara iestāšanās ātrumu un procesa iznākumu, jo tā samazina reakcijas maisījuma viskozitāti un palielina molekulu difūziju. Mūsu iegūtie līdzsvara iestāšanās laiki ir līdzīgi publikācijās norādītajiem [198, 209].

Noskaidrots, ka dotajos apstākļos visaugstāko RME procesa iznākumu iespējams iegūt 50 - 80 °C temperatūrā.



3.13. att. Temperatūras ietekme uz RME iegūšanas procesu

Galvenie RME iegūšanas apstākļi NaOH klātbūtnē un rezultāti apkopoti 3.4. tabulā.

3.4. 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

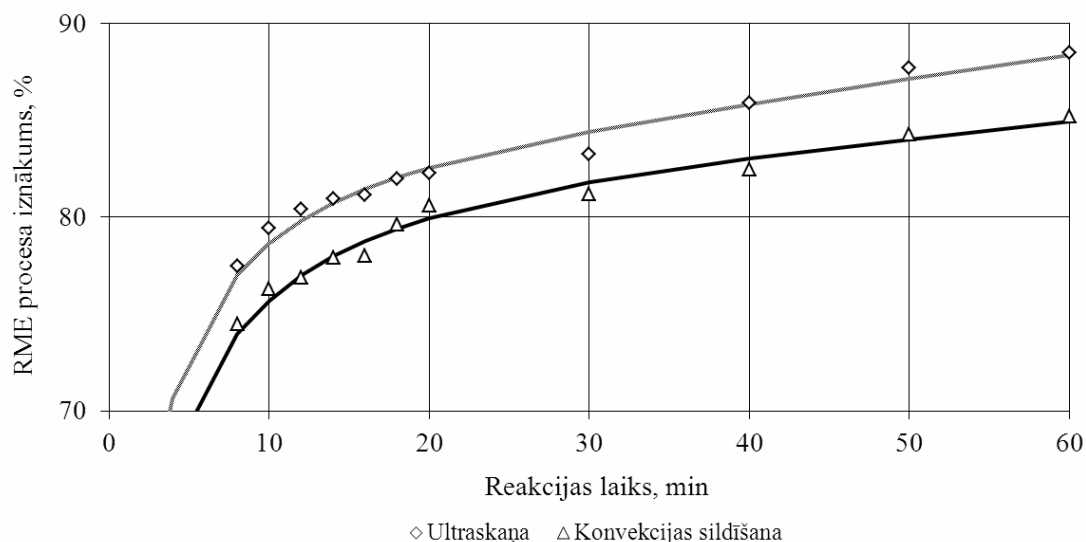
Ja RME iegūšanas procesā par katalizatoru izmanto NaOH, tad salīdzinājumā ar KOH pieaug maksimāli iegūstamais RME esteru saturs (maks. 97.7%) un līdz ar to arī procesa iznākums (skat. 3.4. tab.). Rapšu eļļas metanolīzes un esteru slāņa nodalīšanas procesi NaOH un KOH katalīzes apstākļos ir līdzīgi, bet NaOH gadījumā optimālo apstākļu mainīgo faktoru (katalizatora koncentrācijas, metanola un eļļas molārās attiecības un reakcijas temperatūras) vērtības ir ievērojami zemākas. Lai iegūtu maksimālu RME esteru saturu un procesa iznākumu, NaOH gadījumā ir nepieciešami maigāki apstākļi, tas pierāda, ka dotajos apstākļos NaOH ir efektīvāks pāresterifikācijas reakcijas katalizators par KOH. NaOH paaugstināto katalītisko aktivitāti pamatā nosaka savienojuma ķīmiskā daba un molekulas masa. Izmantojot noteiktos optimālos (skat. 3.4. tab.) 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. 3.2. vien., 3.1. tab.). Šī starpība nepārsniedz eksperimentālās kļūdas robežas. Iegūtie eksperimentālie dati apstiprina secinājumus par izmantotā lineārā vienādojuma un ieteicamo reakcijas apstākļu robežu pareizību.

3.4.2. Ultraskaņas vidē

Ultraskaņas enerģijas ietekme uz ķīmiskajiem un fizikālajiem procesiem ir plaši pētīta tieši pēdējās divās desmitgadēs [337]. Ultraskaņu rūpniecībā parasti izmanto, lai iegūtu smalki dispersus maisījumus no savstarpēji nešķīstošām komponentēm. Ultraskaņas maisīšanas efekts rodas lokālajā zonā ap ultraskaņas izstarotāju, spiediena un temperatūras ietekmē, kur veidojas kavitācijas burbuļi. Kavitācijas burbuļiem plīstot un saduroties ar divfāzu maisījuma slāņiem, tiek sagrauta slāņu robežvirsmas, nodrošinot smalki dispersu homogēnu vidi [168]. Augu eļļām vai dzīvnieku taukiem ar metanolu vai etanolu parasti ir vāja savstarpējā šķīdība, īpaši istabas temperatūrā. Ultraskaņas enerģija var nodrošināt pāresterificēšanās reakcijas komponentu efektīvu, homogēnu sajaukšanos, samazinot līdzsvara iestāšanās laiku un palielinot biodīzeļdegvielas procesa iznākumu [338-340]. Izpētot un optimizējot RME iegūšanas procesu ultraskaņas vidē, būtu iespējams panākt ievērojamu ekonomisko efektu, izmantojot minimālu enerģijas, izejvielu un katalizatoru patēriņu [341-342]. Lai izpētītu ultraskaņas ietekmi uz RME iegūšanas procesu un iegūtos rezultātus salīdzinātu ar konvekcijas sildīšanu [271, 340], izmantojām NaOH koncentrāciju

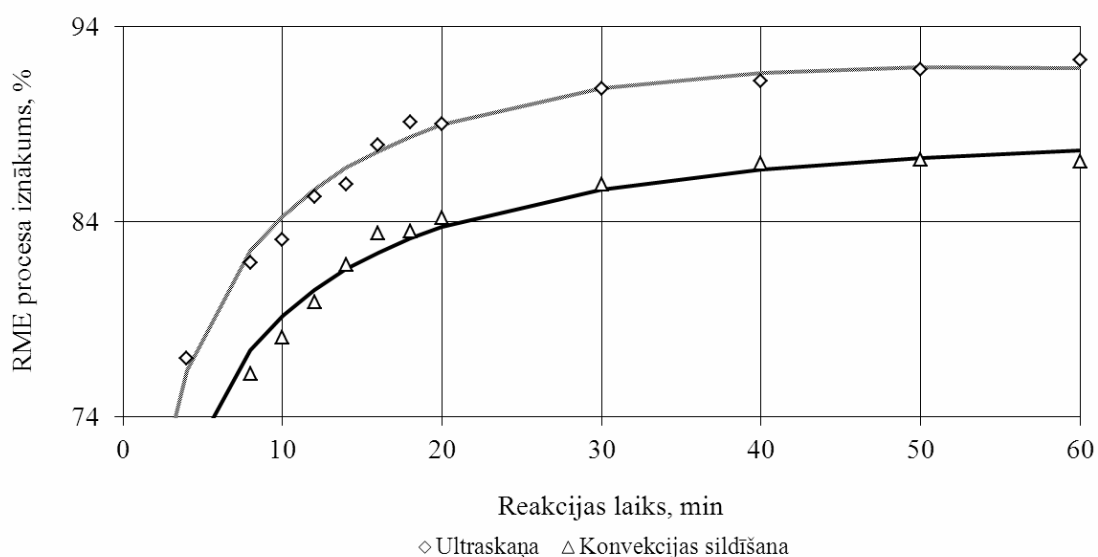
0.45% no eļļas masas un 4.0 molus metanola uz 1 molu eļļas ar reakcijas temperatūru 40, 50 un 60 °C, kur ultraskaņas īpatnējā jauda 0.53 W/g (skat. 3.14. - 3.16. att.).

Reakciju veicot 40 °C (skat. 3.14. att.) ar konvekcijas sildīšanu un ultraskaņas vidē, 2 minūšu laikā RME procesa iznākums attiecīgi sasniedz ~61.0 un ~63.4%, bet robežās līdz 60 min palielinās līdz ~85.2 un ~88.5%.



3.14. att. Ultraskaņas ietekme uz RME iegūšanas procesu salīdzinājumā ar konvekcijas sildīšanu 40°C temperatūrā

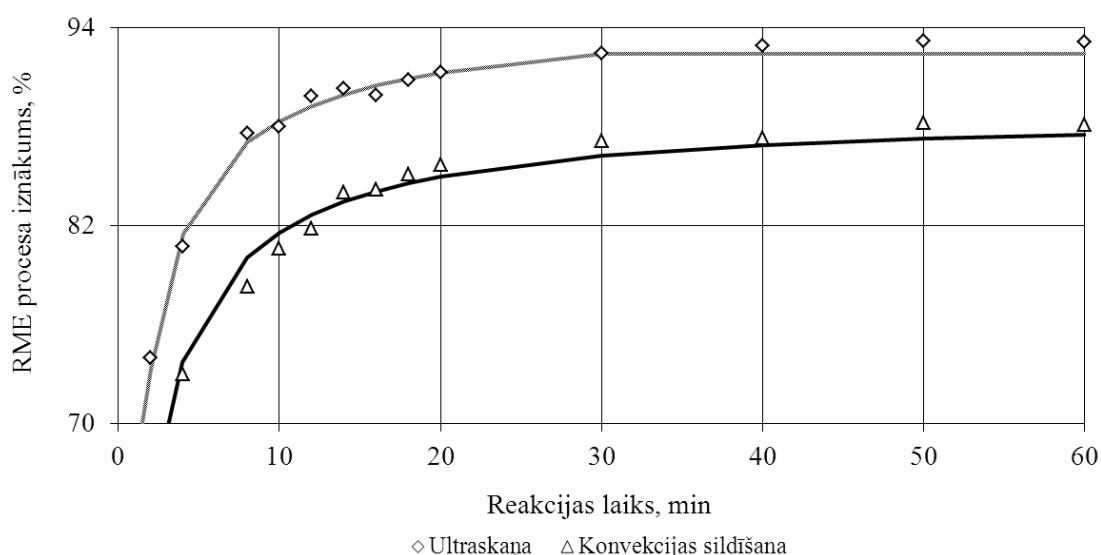
Reakciju veicot 50 un 60 °C temperatūrā, izmantojot konvekcijas sildīšanu (skat. 3.15. un 3.16. att.), 2 minūšu laikā tiek sasniegts attiecīgi ~67.2 un 69.3% augsts RME procesa iznākums.



3.15. att. Ultraskaņas ietekme uz RME iegūšanas procesu salīdzinājumā ar konvekcijas sildīšanu 50°C temperatūrā

Reakcijas līdzsvars iestājas ~40 un ~30 minūtēs, attiecīgi sasniedzot RME procesa iznākumu ~87.0 – 87.2 un 87.1 – 88.3%.

Reakciju veicot 50 un 60 °C temperatūrā, izmantojot ultraskaņas vidi, 2 minūšu laikā tiek sasniegts attiecīgi ~73.4 un 74.5% augsts RME procesa iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājas ~30 un ~20 minūtēs, attiecīgi sasniedzot RME procesa iznākumu ~90.8 – 92.3 un 91.3 – 93.2%.



3.16. att. Ultraskaņas ietekme uz RME iegūšanas procesu salīdzinājumā ar konvekcijas sildīšanu 60°C temperatūrā

Iegūtie rezultāti ir līdzīgi publicētajiem un apstiprina ultraskaņas pozitīvo ietekmi uz pāresterificēšanās procesu [169, 235, 343]. No mūsu iegūtajiem rezultātiem dotajos apstākļos (0.45% NaOH no eļļas masas un 4.0 moli metanola uz 1 molu eļļas ar reakcijas temperatūru 40 – 60 °C) var secināt, ka izmantojot ultraskaņu salīdzinājumā ar konvekcijas sildīšanu, palielinās reakcijas līdzsvara iestāšanās ātrums un RME procesa iznākums. Pēc zinātniskā pētījuma rezultātiem [233, 235], izmantojot ultraskaņu salīdzinājumā ar konvekcijas sildīšanu katalizatora daudzumu var samazināt 2 – 3 reizes (tikai izmantojot eļļu ar zemu skābes skaitli) un pāresterificēšanās reakcija istabas temperatūrā noris 4 reizes straujāk [188]. Mūsu iegūtie rezultāti apstiprina ultraskaņas enerģijas pozitīvo ietekmi uz rapšu eļļas metanolīzes reakciju salīdzinājumā ar konvekcijas sildīšanu. RME iegūšanas apstākļi NaOH un ultraskaņas klātbūtnē un galvenie rezultāti apkopoti 3.5. tabulā.

Ja RME iegūšanas procesu veic NaOH un ultraskaņas klātbūtnē, tad salīdzinājumā ar reakciju, kura veikta bez ultraskaņas, pieaug maksimāli iegūstamais RME esteri saturs (maks. 98.0%) un līdz ar to arī procesa iznākums.

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)
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	0.45	4.0	60	20	93.2

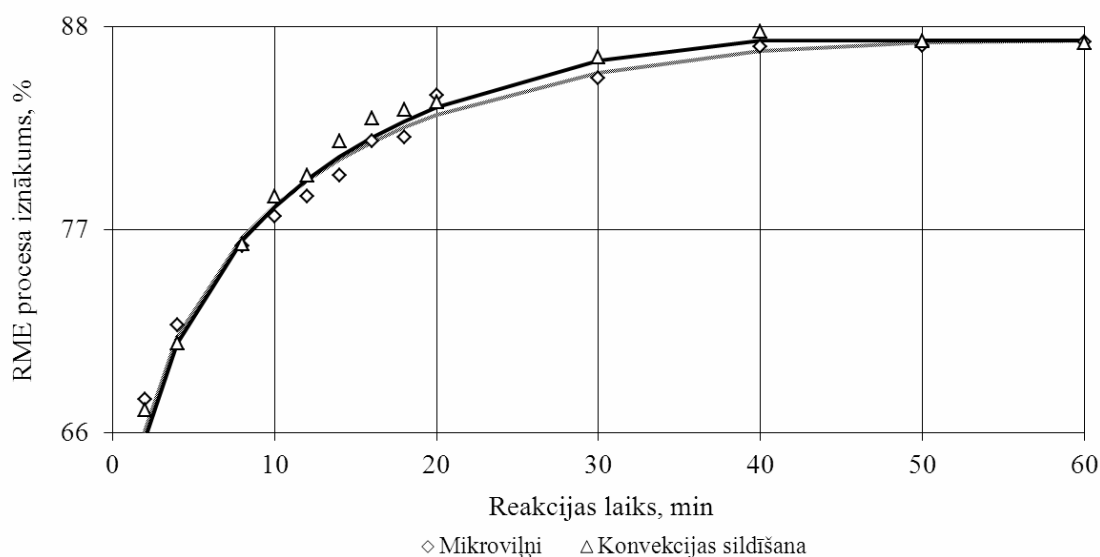
Līdzīgos reakcijas apstākļos, lai iegūtu līdzīgu RME procesa iznākumu, ultraskaņas klātbūtnē ir nepieciešams mazāks katalizatora daudzums kā ar konvekcijas sildīšanu (skat. 3.4. un 3.5. tab.).

Pēc iegūtajiem eksperimentālajiem rezultātiem noteikti optimālie RME iegūšanas apstākļi, NaOH un ultraskaņas klātbūtnē (skat. 3.5. tab.). 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. 3.2. vien., 3.1. tab.). Šī starpība nepārsniedz eksperimentālās kļūdas robežas. Iegūtie eksperimentālie dati apstiprina secinājumus par izmantotā lineārā vienādojuma un ieteicamo reakcijas apstākļu robežu pareizību un ir attiecināma arī uz reakciju ultraskaņas klātbūtnē.

3.4.3. Mikroviļņu vidē

Mikroviļņu starojuma izmantošanai mūsdienu zinātnē un ražošanā, kā arī mājsaimniecībā rodas arvien jaunas pielietošanas iespējas [344]. Jaunākie biodīzeļdegvielas iegūšanas un procesa optimizēšanas pētījumi rāda, ka mikroviļņu starojumam, salīdzinot ar konvekcijas sildīšanu, ir ļoti pozitīva ietekme uz triglicerīdu pāresterificēšanās procesu sārnu klātbūtnē, samazinot reakcijas laiku un palielinot produkta procesa iznākumu [345-346]. Mikroviļņu efekts izpaužas tā starojumam mijiedarbojoties ar polārām molekulām vai joniem, tiem absorbējot mikroviļņu enerģiju un

izraisot to kustību un starpmolekulārās sadursmes, bet to savstarpējās berzes rezultātā radušais siltums nodrošina efektīvu reakcijas maisījuma sildīšanu un maisīšanu [163, 251]. Biodīzeļdegvielas iegūšanas reakcijas maisījums ir polāras dabas [347], jo satur metanolu, sārma katalizatoru un triglicerīdus, kuri efektīvi reaģē uz mikroviļņu iedarbību. Reakcijas maisījuma sastāvā esošā metanola viršanas temperatūra ir $\sim 65^\circ\text{C}$ un, iedarbojoties uz to ar mikroviļņiem, rodas kavitācijas burbuļi (līdzīgi kā ar ultraskaņu), kuri papildus pastiprina reakcijas masas maisīšanu un līdz ar to molekulu difūziju, tādējādi paaugstinot procesa efektivitāti [348-350]. Mikroviļņu ietekmes pētījumiem uz pāresterificēšanās procesu ir svarīga nozīme [251], jo būtu iespējams palielināt biodīzeļdegvielas iegūšanas procesa efektivitāti. Lai izpētītu mikroviļņu ietekmi uz RME iegūšanas procesu un iegūtos rezultātus salīdzinātu ar konvekcijas sildīšanu [276, 340], izmantojām NaOH koncentrāciju 0.45% no eļļas masas un 4.0 molus metanola uz 1 molu eļļas ar reakcijas temperatūru 50 un 60°C , kur mikroviļņu īpatnējā jauda 0.93W/g .

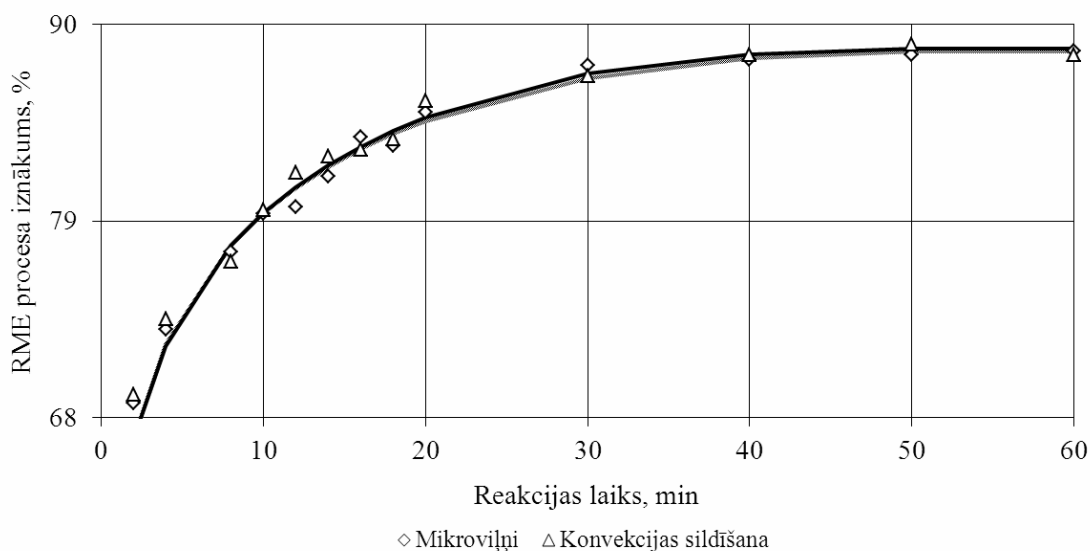


3.17. att. Mikroviļņu ietekme uz RME iegūšanas procesu salīdzinājumā ar konvekcijas sildīšanu 50°C temperatūrā

Reakciju veicot 50 un 60°C temperatūrā un izmantojot mikroviļņu vidi, 2 minūšu laikā tiek sasniegts attiecīgi ~ 67.8 un 68.9% augsts RME procesa iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājas ~ 40 un ~ 30 minūtēs, attiecīgi sasniedzot RME procesa iznākumu $\sim 86.9 - 87.0$ un $87.7 - 88.6\%$.

Katalizatora koncentrācijai un reakcijas maisījuma homogenitātei ir liela ietekme uz pāresterificēšanās reakcijas procesu un tā ir atkarīga no temperatūras, metanola koncentrācijas un maisīšanas intensitātes [188]. Mūsu rezultāti rāda (skat. 3.4.1. nod.), ka,

optimizējot pāresterificēšanās procesu, ar vienkāršo maisīšanu un konvekcijas sildīšanu iespējams panākt tādu pašu vai pat vēl augstāku RME procesa iznākumu un reakcijas līdzsvara iestāšanās ātrumu kā izmantojot mikroviļņus.



3.18. att. Mikroviļņu uz RME iegūšanas procesu salīdzinājumā ar konvekcijas sildīšanu 60°C temperatūrā

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 [347]. Kā minēts darbos [166, 278], izmantojot lielu mikroviļņu jaudu, iespējams panākt pāresterificēšanās procesu ekonomisko efektu. Tomēr šādos apstākļos starojuma kontakts ar reakcijas maisījumu nedrīkst pārsniegt 1 – 2 minūtes, jo pretējā gadījumā RME procesa iznākums krītas triglicerīdu destrukcijas rezultātā. Savos pētījumos izmantojām līdzīgu metodiku kā publicētajos darbos [351-352]. Reakcijas temperatūra tika automātiski regulēta ar mikroviļņu plūsmu. Mūsu iegūtie rezultāti pretēji atsevišķiem publicētajiem darbiem neapliecina mikroviļņu pozitīvo efektu, kas visticamāk ir novērojams tikai lielu enerģiju izmantošanas gadījumos, kad realizējas kavitācijas procesi. Izmantojot zemas mikroviļņu jaudas, iegūtie rezultāti parasti ir līdzīgi tiem vai ar nelielām atšķirībām kādus iegūst izmantojot konvekcijas sildīšanu un mehānisko maisīšanu. Galvenie RME iegūšanas apstākļi NaOH un mikroviļņu klātbūtnē un rezultāti apkopoti 3.6. tabulā.

RME iegūšana NaOH un mikroviļņu klātbūtnē

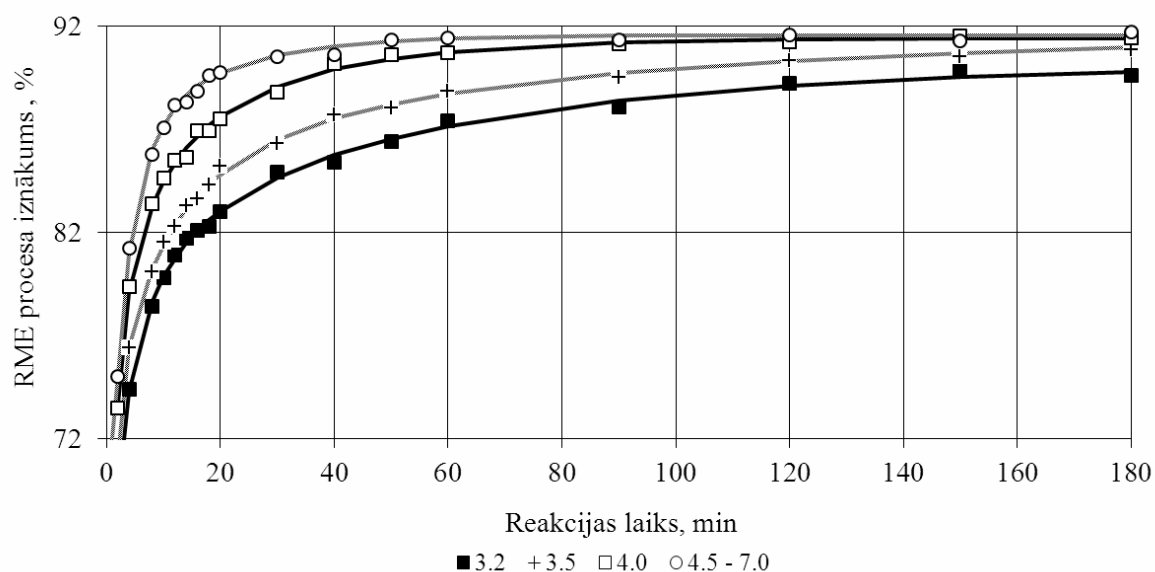
	NaOH koncentrācija % no rapšu eļļas masas	Metanola un eļļas molārās attiecības	Reakcijas temperatūra, °C	Reakcijas līdzsvara iestāšanās laiks, min	Maksimālais RME procesa iznākums reakcijas laikā no 2 līdz 180 min, % (aprēķināts no esteru satura)
Mikroviļņu ietekme	0.45	4.0	50	≥40	87.0
	0.45	4.0	60	≥30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

3.5. RME iegūšana NaOCH₃ katalīzes apstākļos

NaOCH₃ ir viens no plašāk lietotajiem biodīzeļdegvielas iegūšanas katalizatoriem [70, 353]. Sārnu metālu alkoholātu aktivitāte procesos ir līdzīga kā to pašu sārnu metālu hidroksīdiem. Salīdzinājumā ar KOH un NaOH, izmantojot komerciāli pieejamo 25% NaOCH₃ šķīdumu metanolā, reakcijas maisījumā gandrīz neatrodas ūdens un tas nerodas metilācija ģenerēšanas reakcijā, jo šis jons jau ir katalizatora sastāvā. NaOH vai KOH metilācija veidošanās reakcijā, kā arī katalizatoru reakcijā ar brīvajām taukskābēm veidojas ūdens [17]. Izdalītais ūdens hidroksīdu gadījumā nelabvēlīgi ietekmē biodīzeļdegvielas iegūšanas procesu, hidrolizējot triglicerīdus. Veidojas liels daudzums ziepju, kuras apgrūtina reakcijas masas maisīšanu, samazina produkta procesa iznākumu un tīrību [265, 328]. Tāpēc ir svarīgi izpētīt NaOCH₃ ietekmi uz RME iegūšanas procesu. Lai noskaidrotu nātrija metilāta koncentrācijas, metanola un eļļas molārās attiecības, reakcijas temperatūras un laika ietekmi uz RME iegūšanas procesa norisi [269, 327], veiktas eksperimentu virknes, par izejvielu izmantojot Latvijā ražotu rapšu eļļu. Eksperimentiem izmantoti rūpnieciskajiem procesiem [80, 188, 201-202, 354] raksturīgi apstākļi un mainītas NaOCH₃ koncentrācijas (0.25 – 3.0% no eļļas masas), metanola un eļļas molārās attiecības (3.2 – 7.0 metanola uz 1 molu eļļas) un reakcijas temperatūra (30 – 80 °C) ar reakcijas laiku no 2 līdz 180 minūtēm.

3.19. attēls ataino metanola un eļļas molāro attiecību ietekmi uz rapšu eļļas pāresterificēšanās reakcijas procesu 60 °C temperatūrā ar NaOCH₃ koncentrāciju 0.75% no eļļas masas. Dotajos apstākļos, ņemot 3.2 un 3.5 molus metanola uz 1 molu eļļas, 2 minūšu laikā RME procesa 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,

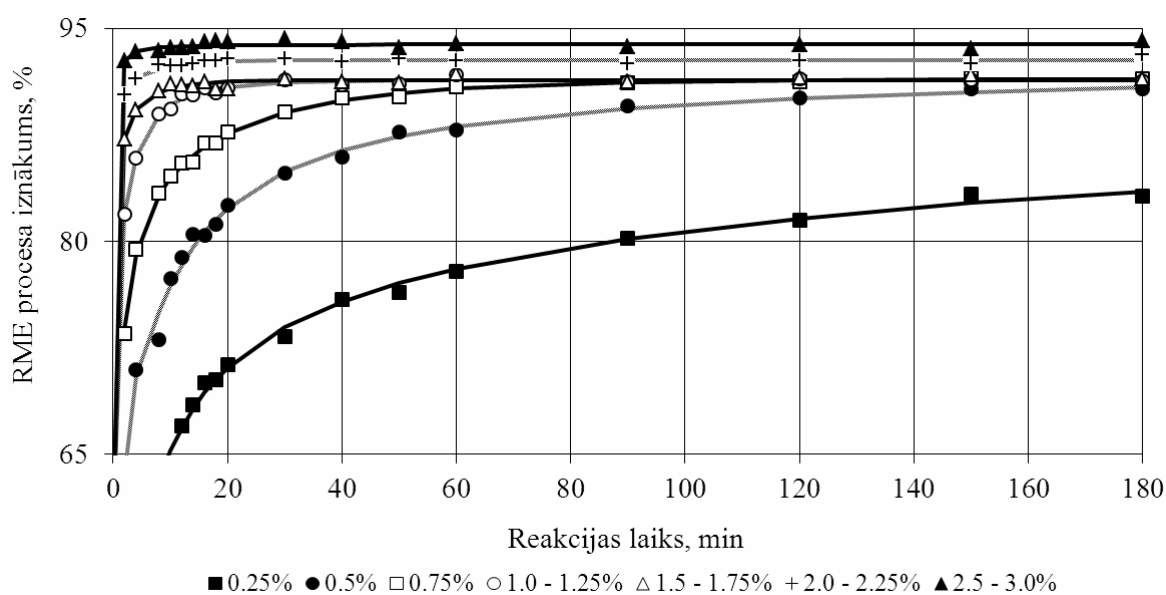
pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau 2 minūšu laikā tiek sasniegts attiecīgi ~73.5 un ~75.0% augsts RME procesa iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājas attiecīgi ~90 un ~50 minūtēs sasniedzot RME procesa iznākumu ~91.1 - 91.5 un ~91.3 - 91.7%. Publicētajos pētījumos [58, 93, 172, 193, 198, 291, 314], lai iegūtu visaugstāko biodīzeļdegvielas procesa iznākumu pāresterificēšanās reakcijai jāizmanto 6.0 – 15.0 moli metanola uz vienu molu eļļas. Tomēr palielinot metanola molāro attiecību ≥ 6.0 , jēlglicerīna fāze gravitācijas ietekmē noslāņojas tikai daļēji, ievērojami apgrūtinot biodīzeļdegvielas nodalīšanu [196, 317, 336]. Mūsu pētījumi apliecina, ka, lai iegūtu biodīzeļdegvielu ar augstu procesa iznākumu ar reakcijas laiku līdz 180 min, jāņem tikai 4.0 moli metanola uz vienu molu eļļas, jo, palielinot metanola pārkāpumu, reakcijas ātrums pieaug tikai tās sākuma stadijā, bet, iestājoties līdzsvaram, procesa iznākums paliek nemainīgs neatkarīgi no ņemtā metanola daudzuma. Ņemot 4.0 molus metanola uz 1 molu eļļas, arī glicerīna fāze nodalās ļoti strauji, veicinot biodīzeļdegvielas nodalīšanos no reakcijas maisījuma.



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

3.20. attēls ataino katalizatora (NaOCH_3) koncentrācijas ietekmi uz rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu, $60\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā ar 4.0 moliem metanola pret molu eļļas. Ņemot 0.25 un 0.5% NaOCH_3 (no eļļas masas) 2 minūšu laikā RME procesa iznākums attiecīgi sasniedz ~47.3 un ~63.5 %, bet robežās no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~83.3 un ~90.9%. Palielinot NaOCH_3 koncentrāciju līdz 0.75, 1.0 – 1.25, 1.5 – 1.75, 2.0 – 2.25 un 2.5 - 3.0%, pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau 2 minūšu laikā tiek sasniegts

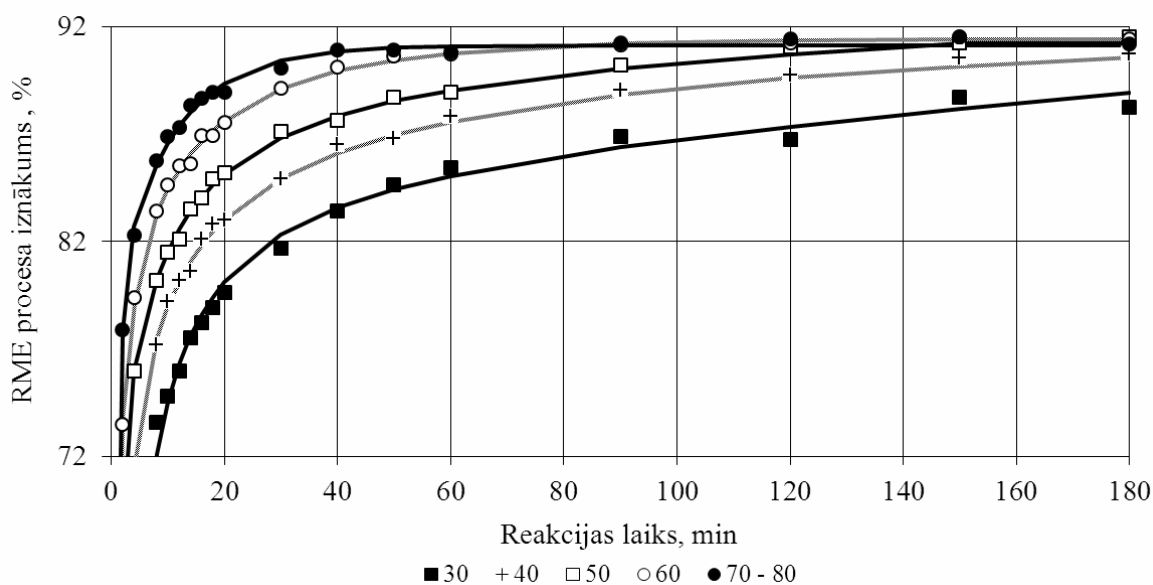
attiecīgi ~74.6, 81.9, 87.2, 90.3 un 92.7% augsts RME procesa iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājas attiecīgi ~90, 30, 20, 10 un 2 minūtēs, sasniedzot RME procesa iznākumu ~91.1 - 91.4, 91.3 - 92.1, 91.4 - 92.9, 91.7 - 93.1 un 92.6 - 94.1%. Publicētajos darbos [201-202, 318, 355], lai iegūtu visaugstāko RME procesa iznākumu ar vismazāko katalizatora patēriņu, visefektīvākā NaOCH₃ koncentrācija ir no 0.3 līdz 0.5% no eļļas masas. Mūsu pētījumi rāda, ka RME iegūšanas, reakcijā līdz 180 min būtu vēlams izmantot NaOCH₃ koncentrāciju $\geq 0.75\%$. Izmantojot šādus katalizatora daudzumus reakcija norit strauji dodot visaugstāko biodīzeļdegvielas procesa iznākumu.



3.20. att. NaOCH₃ koncentrācijas ietekme uz RME iegūšanas procesu

3.21. attēls ataino temperatūras ietekmi uz rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu, izmantojot NaOCH₃ koncentrāciju 0.75% no eļļas masas un 4.0 molus metanola uz 1 molu eļļas. Reakciju veicot 30 un 40 °C, 2 minūšu laikā RME procesa iznākums attiecīgi sasniedz ~46.3 un ~63.2%, bet robežās no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~88.8 un ~90.7%. Ja reakciju realizē 50, 60 un 70 – 80 °C, pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau 2 minūšu laikā tiek sasniegts attiecīgi ~68.6, 73.5 un 77.9% augsts RME procesa iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājas attiecīgi ~130, ~90 un ~50 minūtēs, sasniedzot RME procesa iznākumu ~90.8 - 91.0, 91.1 - 91.5 un 91.2 - 91.6%. Publicētajos darbos noskaidrots [188, 192, 204, 356], ka temperatūras palielināšana ievērojami ietekmē pāresterificēšanās reakcijas līdzsvara iestāšanās ātrumu un procesa iznākumu, jo tā samazina reakcijas maisījuma viskozitāti un palielina molekulu difūziju. Pētījumos par metanola un eļļas molāro attiecību, katalizatora koncentrācijas un temperatūras ietekmi uz

pāresterificēšanās procesu iegūtie līdzsvara iestāšanās laiki reakcijā līdz 180 min ir līdzīgi publikācijās norādītajiem [190, 198, 302, 357]. Mūsu pētījumi rāda, ka reakcijas temperatūrai ir ievērojama ietekme uz pāresterificēšanās procesu. Paaugstinot temperatūru, pieaug RME procesa iznākums un līdzsvara iestāšanās ātrums. Noskaidrots, ka, dotajos apstākļos, visaugstāko procesa efektivitāti iespējams iegūt 60 - 80 °C temperatūrā.



3.21. att. Temperatūras ietekme uz RME iegūšanas procesu

Galvenie RME iegūšanas apstākļi NaOCH₃ klātbūtnē un rezultāti apkopoti 3.7. tabulā. RME iegūšanas reakcijā par katalizatoru izmantojot NaOCH₃ iespējams iegūt biodīzeļdegvielu ar esteru saturu ~97.8%. RME procesa iznākums ir samērā līdzīgs kā ar NaOH, bet augstāks kā KOH gadījumā (skat. 3.4., 3.5. un 3.7. tab.). Iegūtie eksperimentālie dati rāda, ka galvenā NaOCH₃ atšķirība no RME iegūšanas procesiem KOH un NaOH klātbūtnē ir efektīvāka esteru slāņa nodalīšana, paaugstinot procesa iznākumu. NaOCH₃ gadījumā metilātjonu satur katalizators un nav nepieciešama tā veidošana reakcijā, kurā kā blakusprodukts rodas pāresterifikācijas reakcijai nevēlamais ūdens. Pēc iegūtajiem rezultātiem un kinētiskajām līknēm noskaidroti RME iegūšanas optimālie apstākļi (skat. 3.7. tab.). 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. 3.2. vien., 3.1. tab.). Šī starpība nepārsniedz eksperimentālās kļūdas robežas.

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

Iegūtie eksperimentālie dati apstiprina secinājumus par izmantotā lineārā vienādojuma un ieteicamo reakcijas apstākļu robežu pareizību. Pie NaOCH₃ papildus priekšrocībām var pieskaitīt tā vieglo dozēšanu, jo pieejamais katalizators ir šķīduma veidā metanolā, tādējādi samazinot rūpnieciskajā procesā nepieciešamo agregātu vienību skaitu un atvieglojot katalizatoru dozēšanas iekārtu darbību un enerģijas patēriņu. Reakcijā ar brīvajām taukskābēm izdalās metanols, kurš var piedalīties pāresterificēšanās reakcijā. Pie negatīvajām NaOCH₃ īpašībām ir pieskaitāma augstāka tirgus cena salīdzinājumā ar NaOH. Noskaidrots, ka NaOCH₃ koncentrāciju pielietošanas apgabalu robežas, kurās darbojas lineārs vienādojums, ir plašākas salīdzinājumā ar KOH vai NaOH (skat. 3.1. tab). Ņemot vērā iegūtos eksperimentālos rezultātus rapšu eļļas pāresterifikācijā NaOCH₃, NaOH un KOH klātbūtnē dažādos reakcijas apstākļos, noskaidrots, ka NaOCH₃ ir efektīvākais un piemērotākais pāresterifikācijas reakcijas katalizators.

3.6. RME iegūšanas procesa (NaOCH₃ un ultraskaņa) matemātiskā optimizācija

Mūsu pētījumi apliecina, ka NaOCH₃ un arī ultraskaņas pievadīšana dod ievērojamu ietekmi uz RME iegūšanas procesu (skat. 3.4.1., 3.4.2. un 3.5. nod.). Tāpēc nolēmām optimizēt RME iegūšanu NaOCH₃ un ultraskaņas apstākļos [357]. Ar lietojumprogrammu *MODDE 9.0* iegūtais eksperimentu plāns parādīts 3.8. tabulā. NaOCH₃ 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 optimālās NaOCH₃ koncentrācijas (% no rapšu eļļas masas), reakcijas temperatūras (°C) un reakcijas laika (min) vērtības, lai iegūtu maksimāli augstu RME procesa iznākumu (%). Būtisks faktors ir arī metanola un eļļas molārā attiecība, 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” sniegtajiem datiem) un tā paugstināšana nedod ekonomisko efektu.

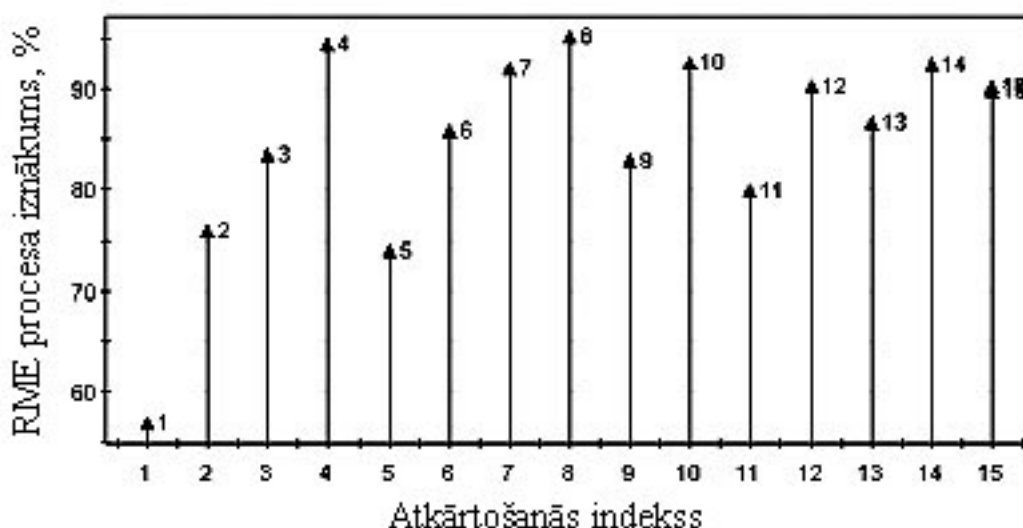
3.8. tabula

1. Eksperimentu plāns NaOCH₃ un ultraskaņas apstākļos

Nr. p.k.	NaOCH ₃ koncentrācija, % no rapšu eļļas masas (x ₁)	Reakcijas temperatūra, °C (x ₂)	Reakcijas laiks, min (x ₃)	RME procesa iznākums, % (Y)
1	0.2	30	5	56.7
2	0.2	30	45	75.9
3	0.8	30	5	83.5
4	0.8	30	45	94.4
5	0.2	70	5	73.9
6	0.2	70	45	85.8
7	0.8	70	5	92.1
8	0.8	70	45	95.3
9	0.5	50	5	82.9
10	0.5	50	45	92.6
11	0.2	50	25	79.9
12	0.8	50	25	90.2
13	0.5	30	25	86.7
14	0.5	70	25	92.5
15	0.5	50	25	89.9
16	0.5	50	25	90.2
17	0.5	50	25	90.2

Procesā izmantota ultraskaņa ar īpatnējo jaudu 0.53 W/g un reakcijas masas maisīšana ar mehānisko maisītāju ($1200 \text{ apg}\cdot\text{min}^{-1}$). Tradicionālā eksperimentu plānošanā tiek mainīts viens faktors, kamēr pārējie ir nofiksēti līdz tiek sasniegts labākais rezultāts [285]. Statistiskās eksperimentu plānošanas *DOE* pieeja ļauj vienlaicīgi mainīt vairākus faktorus un beigās ar statistisko metožu palīdzību novērtēt katra faktora un to mijiedarbības ietekmi uz rezultātu mērījumiem. Sīkāk *DOE* un tradicionālās eksperimentu plānošanas pieeju salīdzinājums ir atrodams [287]. Eksperimentu plānošanā izlaista skrīninga fāze, jo balstoties uz literatūras avotiem [285-286] ir zināms, ka izvēlētie faktori ietekmē mērījumus un izvēlētajās robežās atrodas faktoru optimālās vērtības.

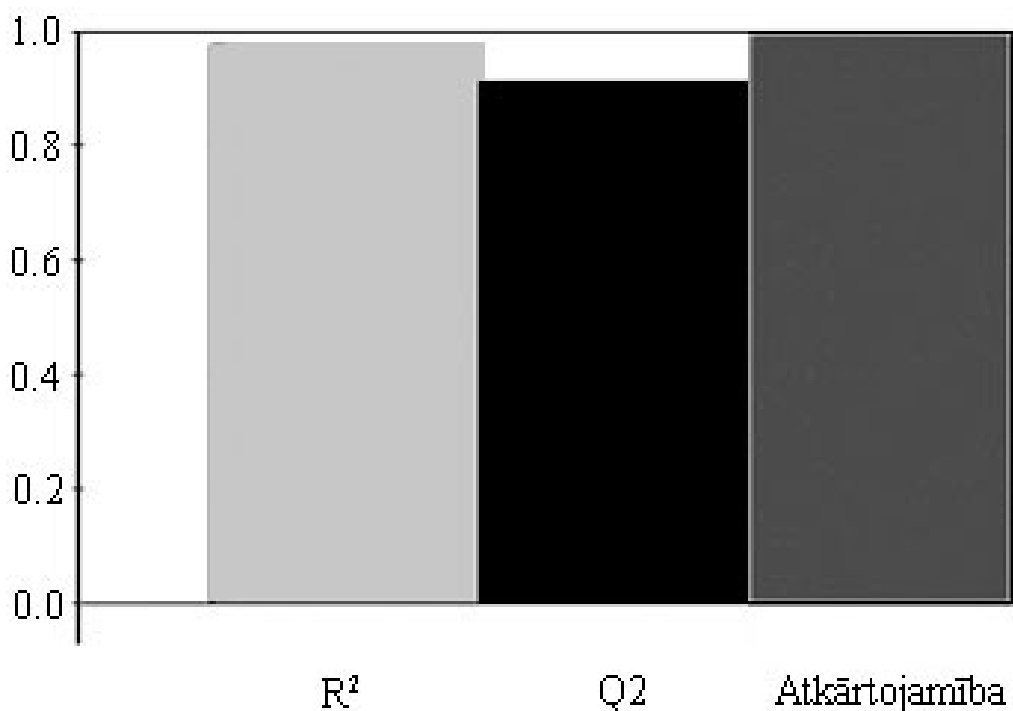
Eksperimentāli iegūto datu analīze ļauj secināt, ka izmaiņas RME procesa iznākumos, kas nav atkarīgas no faktoru izmaiņām (atkārtošanās indekss 15), ir mazas, ja salīdzina ar procesa iznākuma izmaiņām, kuras rodas mainot faktoru vērtības (skat. 3.22. att.).



3.22. att. RME procesa iznākuma atkarība no atkārtojamības indeksa

Iegūtā modeļa kvalitātes pamatrādītāji ir redzami 3.23. attēlā (jo augstāka vērtība, jo precīzāks modelis). (R^2) jeb determinācijas koeficients parāda, cik lielā mērā iegūtais modelis raksturo RME izmaiņas. Balstoties uz to, ka $R^2 = 0.976$, varam apgalvot, ka modelis ir ļoti precīzs. Prognozes koeficients (Q^2) parāda, cik precīzas būs prognozes, kas ir izteiktas balstoties uz iegūto modeli. (Q^2) vērtībai ir jābūt lielākai par 0.5, lai varētu apgalvot, ka modelis ir nozīmīgs. Tā kā $Q^2 = 0.913$, varam secināt, ka prognozes, kas izdarītas izmantojot iegūto modeli, būs samērā precīzas un kļūdas nebūs nozīmīgas.

Atkārtojamība ir atkarīga no tā, cik atšķirīga ir izrādījusies RME procesa iznākuma vērtība pie identiskas faktoru konfigurācijas (skat. 3.2. tab. 15.-17. eksper.).



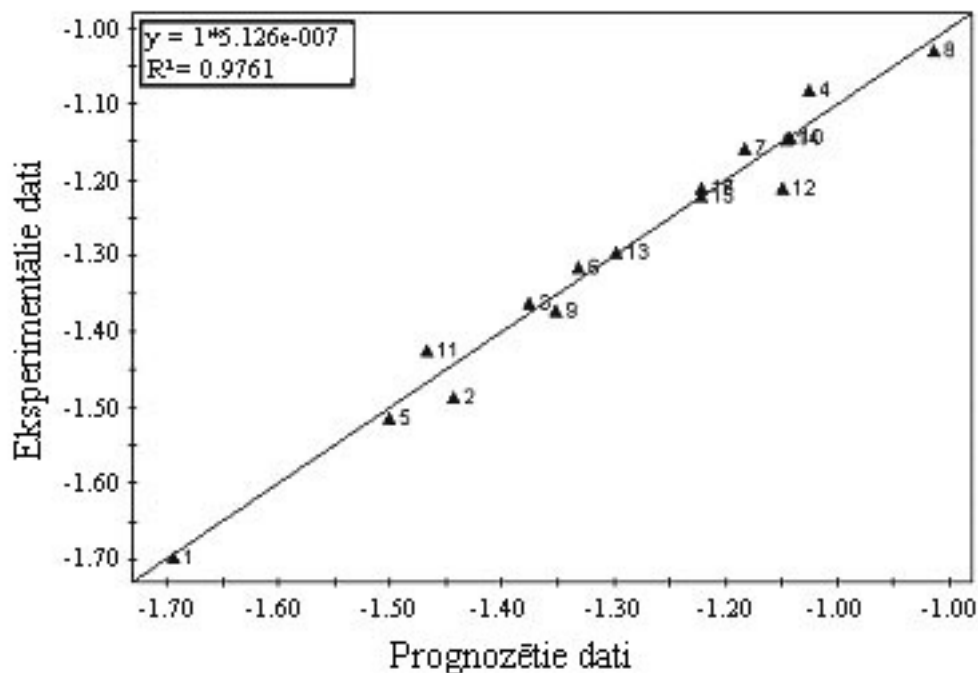
3.23. att. Modeļa novērtējums

Tā kā RME procesa iznākuma izmaiņas ir nebūtiskas salīdzinot ar izmaiņām, kas ir novērojamas mainot faktoru vērtības (skat. 3.23. att.), atkārtojamības vērtība ir ļoti augsta (0.9993). Atkārtojamības vērtība, kas ir mazāka par 0.5, nozīmētu to, ka eksperimenta procedūru nav izdevies kontrolēt un ir novērojamas nozīmīgas kļūdas. Iegūtajā modelī tiek izpildīts arī nosacījums, ka $R^2 - Q^2 < 0.2$, kā arī augsta prognozes koeficienta vērtība (skat. 3.24. att.).

Optimizācijas process ar lietojumprogrammu *MODDE 9.0* balstās uz *Simplex* metodi. *Simplex* metodes galvenais trūkums ir tāds, ka tā optimizācijas procesu var pabeigt pie lokālā maksimuma, nenonākot pie globālā maksimuma. Tiek pieņemts, ka konkrētajā gadījumā ir tikai viens maksimums.

Maksimizējot RME procesa iznākuma vērtību tiek iegūti sekojoši optimālie apstākļi:

- NaOCH₃ koncentrācija – 0.77% no rapšu eļļas masas;
- reakcijas temperatūra – 70 °C;
- reakcijas laiks - 45 min.



3.24. att. Modeļa prognozēto RME procesa iznākuma vērtību salīdzinājums ar eksperimentāli iegūtajiem datiem

Lai pārbaudītu modeļa precizitāti, tika veikts eksperiments optimuma punktā (skat. 5. piel.). Eksperimentāli iegūtā RME procesa iznākuma vērtība modeļa noteiktajā optimuma punktā sasniedza 96.6%. Mūsu pētījumu rezultāti rāda, ka tik augsts RME procesa iznākums, izmantojot optimālus reakcijas apstākļus, netika sasniegts nevienā citā no šajā promocijas darbā aprakstītajām RME iegūšanas metodēm (maks. 93.2%). Ar matemātiskās modelēšanas un optimizācijas metodi atrastie optimālie apstākļi (NaOCH_3 un ultraskaņa) ir uzskatāmi par vienu no šī promocijas darba novitātēm. Modeļa prognoze atšķiras no reāli iegūtajiem datiem tikai par ~0.4%, kas nepārsniedz eksperimentālās kļūdas robežas un apstiprina secinājumus par modeļa kvalitāti. Pēc attēliem, kuri doti 6.- 8. pielikumos var secināt, ka, dotajos apstākļos vislielākā ietekme uz RME iegūšanas procesu un iznākumu ir NaOCH_3 koncentrācijai un reakcijas laikam, bet mazāka - reakcijas temperatūrai. Palielinot mainīgo faktoru vērtības (līdz dotajiem maksimālajiem apstākļiem), RME procesa iznākums pieaug. Tālāka mainīgo faktoru palielināšana nedod RME procesa iznākuma pieaugumu.

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 procesa 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 neaplicina 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.

CONCLUSIONS

1. 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.
2. 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.
3. 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%.
4. 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.
5. 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.

6. 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.
7. Considering the perspective advantages of NaOCH₃ as well as the positive influence of ultrasound on the transesterification process, we found optimum conditions for NaOCH₃ – 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.
8. 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.

LITERATŪRA

1. K.Dincer. Lower emissions from biodiesel combustion. *Energy Sources Part A*, **2008**, 30, 963–968.
2. C.P.Sigar, S.L.Soni, J.Mathur, D.Sharma. Performance and emission characteristics of vegetable oil as diesel fuel extender. *Energy Sources Part A*, **2009**, 31, 139–148.
3. M.Balat, M.Balat, E.Kırtay, H.Balat. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Convers. Manage.*, **2009**, 50, 3147–3157.
4. C.Jull, P.C.Renondo, V.Mosoti, J.Vapnek. Recent trends in the law and policy of bioenergy production, promotion and use. *Legislative study 95; Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations*, 2007, 60 pp.
5. A.H.Demirbas, I.Demirbas. Importance of rural bioenergy for developing countries. *Energy Convers. Manage.*, **2007**, 48(8), 2386–2398.
6. A.Demirbas. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Convers. Manage.*, **2008**, 49, 2106–2116.
7. A.Demirbas. Political, economic and environmental impacts of biofuels. *A review. Appl. Energy*, **2009**, 6, 108–117.
8. M.Balat, M.Balat. Political, economic and environmental impacts of biomassbased hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 3589–3603.
9. A.Demirbas. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Convers. Manage.*, **2002**, 43(17), 2349–2356.
10. A.Demirbas. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. *Energy Convers. Manage.*, **2007**, 48(3), 937–941.
11. A.Demirbas. Biodiesel from vegetable oils with MgO catalytic transesterification in supercritical methanol. *Energy Sources Part A*, **2008**, 30, 1645–1651.
12. M.Balat. Biodiesel fuel production from vegetable oils via supercritical ethanol transesterification. *Energy Sources Part A*, **2008**, 30, 429–440.
13. H.Fukuda, A.Kondo, H.Noda. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J. Biosci. Bioeng.*, **2001**, 92, 405–416.
14. J.M.Marchetti, V.U.Miguel, A.F.Errazu. Possible methods for biodiesel production. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2005**, 11, 1300–1311.

15. G.Knothe. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process. Technol.*, **2005**, *86*, 1059–1070.
16. M.F.Demirbas, M.Balat, H.Balat. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Convers. Manage.*, **2009**, *50*, 1746–1760.
17. A.Demirbas. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers. Manage.*, **2009**, *50*, 14–34.
18. A.C.Pinto, L.N.N.Guarieiro, M.J.C.Rezende, N.M.Ribeiro, E.A.Torres, W.A.Lopes. Biodiesel: an overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, *16*, 1313–1330.
19. A.Demirbas. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, **2007**, *35*, 4661–4670.
20. A.Demirbas. Potential resources of non-edible oils for biodiesel. *Energy Sources Part B.*, **2009**, *4*, 310–314.
21. M.F.Demirbas, M.Balat. Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: a global perspective. *Energy Convers. Manage.*, **2006**, *47*(15-16), 2371–2381.
22. A.B.Chhetri, K.C.Watts, M.R.Islam. Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production. *Energies*, **2008**, *1*, 3–18.
23. M.Balat, H.Balat. A critical review of biodiesel as a vehicular fuel. *Energy Convers. Manage.*, **2008**, *49*, 2727–2741.
24. A.I.Bamgboye, A.C.Hansen. Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methylester (FAME) composition. *Int. Agrophys.*, **2008**, *22*, 21–29.
25. M.Balat. Modeling vegetable oil viscosity. *Energy Sources Part A*, **2008**, *30*, 1856–1869.
26. D.Pimentel. *Biofuels, solar and wind as renewable energy systems: benefits and risks*. Dordrecht: Springer-Verlag, 2008, 513 pp.
27. E.Gnansounou, A.Dauriat, J.Villegas, L.Panichelli. Life cycle assessment of biofuels: Energy and greenhouse gas balances. *Bioresour. Technol.*, **2009**, *100*(21), 4919–4930.
28. M.M.Gui, K.T.Lee, S.Bhatia. Feasibility of edible oil vs non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, **2008**, *33*, 1646–1653.
29. A.A.Refaat. Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *7*, 183–213.
30. D.Mitchell. *A note on rising food prices*. World bank policy research working paper no. 4682. Group (DEC), Washington, DC: World Bank, Development Economics, 2008, 26 pp.

31. S.A.Mueller, J.E.Anderson, T.J.Wallington. Impact of biofuel production and other supply and demand factors on food price increases. *Biomass Bioenergy*, **2011**, *35*, 1623–1632.
32. R.Murphy, J.Woods, M.Black, M.McManus. Global developments in the competition for land from biofuels. *Food Policy*, **2011**, *36*, 52–61.
33. R. Trostle. *Global agricultural supply and demand: factors contributing to the recent increase in food commodity prices*. Washington, DC: USDA economic research service, 2008, 76 pp.
34. H.K.Gibbs, M.Johnston, J.A.Foley, T.Holloway, C.Monfreda, N.Ramankutty. Carbon payback times for crop-based biofuel expansion in the tropics: the effects of changing yield and technology. *Environ. Res. Lett.*, **2008**, *3*, 1–10.
35. Transport & Environment: The real impact of growing biofuels: calculating indirect land-use change.
http://www.foeeurope.org/agrofuels/documents/The%20real%20impact%20of%20growing%20biofuels_231008.pdf lapa skatīta (25.05.2011.).
36. F.Anwar, U.Rashid, M.Ashraf, M.Nadeem. Okra (*Hibiscus esculentus*) seed oil for biodiesel production. *Appl. Energy*, **2010**, *87*, 779–785.
37. D.Pimentel, A.Marklein, M.A.Toth, M.Karpoff, G.S.Paul, R.McCormack. Food versus biofuels: environmental and economic costs. *Hum. Ecol.*, **2009**, *37*, 1–12.
38. D.Pimentel, M.Pimentel. Corn and cellulosic ethanol cause major problems. *Energies*, **2008**, *1*, 35–37.
39. K.Pramanik. Properties and use of *Jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Renewable Energy*, **2003**, *28*, 239–248.
40. N.Usta. An experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl ester. *Energy Convers. Manage.*, **2005**, *46*(15-16), 2373–2386.
41. V.B.Veljkovic, S.H.Lakicevic, O.S.Stamenkovic, Z.B.Todorovic, M.L.Lazic Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum L.*) seed oil with a high content of free fatty acids. *Fuel*, **2006**, *85*, 2671–2675.
42. M.Naik, L.C.Meher, S.N.Naik, L.M.Das. Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil. *Biomass Bioenergy*, **2008**, *32*, 354–357.
43. A.K.Agarwal, K.Rajamanoharan. Experimental investigations of performance and emissions of Karanja oil and its blends in a single cylinder agricultural diesel engine. *Appl. Energy*, **2009**, *86*, 106–112.

44. S.V.Ghadge, H.Raheman. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. *Biomass Bioenergy*, **2005**, 28, 601–605.
45. H.Raheman, S.V.Ghadge. Performance of compression ignition engine with mahua (*Madhuca indica*) biodiesel. *Fuel*, **2007**, 86, 2568–2573.
46. T.V.Rao, G.P.Rao, K.H.C.Reddy. Experimental investigation of pongamia, jatropha and neem methyl esters as biodiesel on CI engine. *JJMIE*, **2008**, 2, 117–122.
47. A.S.Ramadhas, S.Jayaraj, C.Muraleedharan. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, **2005**, 84, 335–340.
48. L.L.Sousa, I.L.Lucena, F.A.N.Fernandes. Transesterification of castor oil: effect of the acid value and neutralization of the oil with glycerol. *Fuel Process. Technol.*, **2010**, 91, 194–196.
49. A.Demirbas. Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. *Biomass Bioenergy*, **2009**, 33, 113–118.
50. S.Sinha, A.K.Agarwal, S.Garg. Biodiesel development from rice bran oil: transesterification process optimization and fuel characterization. *Energy Convers. Manage.*, **2008**, 49, 1248–1257.
51. L.Lin, D.Ying, S.Chaitap, S.Vittayapadung. Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. *Appl. Energy*, **2009**, 86, 681–688.
52. Y.Chisti. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol. Adv.*, **2007**, 25, 294–306.
53. A.Demirbas. Production of biodiesel from algae oils. *Energy Sources Part A*, **2009**, 31, 163–168.
54. S.Amin. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Convers. Manage.*, **2009**, 50, 1834–1840.
55. G.Huang, F.Chen, D.Wei, X.Zhang, G.Chen. Biodiesel production by microalgal biotechnology. *Appl. Energy*, **2010**, 87, 38–46.
56. Y.Chen, B.Xiao, J.Chang, Y.Fu, P.Lv, X.Wang. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. *Energy Convers. Manage.*, **2009**, 50, 668–673.
57. B.H.Hameed, C.S.Goh, L.H.Chin. Process optimization for methyl ester production from waste cooking oil using activated carbon supported potassium fluoride. *Fuel Process. Technol.*, **2009**, 90, 1532–1537.
58. A.N.Phan, T.M.Phan. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*, **2008**, 87, 3490–3496.

59. Y.C.Sharma, B.Singh, S.N.Upadhyay. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel*, **2008**, *87*, 2355–2373.
60. M.G.Kulkarni, A.K.Dalai. Waste cooking oils – an economical source for biodiesel: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 2901–2913.
61. M.C.Math, S.P.Kumar, S.V.Chetty. Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review. *Energy Sustain. Dev.*, **2010**, *14*, 339–345.
62. L.F.Bautista, G.Vicente, R.Rodriguez, M.Pacheco. Optimisation of FAME production from waste cooking oil for biodiesel use. *Biomass Bioenergy*, **2009**, *33*, 862–872.
63. P.Upham, P.Thornley, J.Tomei, P.Boucher. Substitutable biodiesel feedstocks for the UK: a review of sustainability issues with reference to the UK RTFO. *J. Cleaner Prod.*, **2009**, *17*, 37–45.
64. Y.Zhang, M.A.Dube, D.D.McLean, M.Kates. Biodiesel production from waste cooking oil: 1 process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.*, **2003**, *89*, 1–16.
65. B.Nas, A.Berktoy. Energy potential of biodiesel generated from waste cooking oil: an environmental approach. *Energy Sources Part B*, **2007**, *2*, 63–71.
66. A.Demirbas. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Convers. Manage.*, **2009**, *50*, 923–927.
67. K.Jacobson, R.Gopinath, L.C.Meher, A.K.Dalai. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Appl. Catal., B*, **2008**, *85*, 86–91.
68. Y.Zu, S.Zhang, Y.Fu, W.Liu, Z.Liu, M.Luo. Rapid microwave-assisted transesterification for the preparation of fatty acid methyl esters from the oil of yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia Bunge*). *Eur. Food Res. Technol.*, **2009**, *229*, 43–49.
69. Y.Wang, S.Ou, P.Liu, Z.Zhang. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Convers. Manage.*, **2007**, *48*(1), 184–188.
70. C.C.Enweremadu, M.M.Mbarawa. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil: a review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2009**, *13*, 2205–2224.
71. Y.Wang, S.Ou, P.Liu, F.Xue, S.Tang. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *252*, 107–112.
72. C.Oner, S.Altun. Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. *Appl. Energy*, **2009**, *86*, 2114–2120.

73. J.Lu, K.Nie, F.Xie, F.Wang, T.Tan. Enzymatic synthesis of fatty acid methyl esters from lard with immobilized *Candida* sp. 99–125. *Process Biochem.*, **2007**, *42*, 1367–1370.
74. M.Guru, A.Koca, O.Can, C.Cinar, F.Sahin. Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine. *Renewable Energy*, **2010**, *35*, 637–643.
75. Z.Wen, M.B.Johnson. *Microalgae as a feedstock for biofuel production Communications and Marketing, College of Agriculture and Life Sciences*. Virginia Polytechnic Institute and State University, Publication 442-886, Blacksburg, VA; 2009.
76. M.Guru, B.D.Artukoglu, A.Keskin, A.Koca. Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive. *Energy Convers. Manage.*, **2009**, *50*, 498–502.
77. M.Sheedlo. A review of the processes of biodiesel production. *MMG 445 Basic Biotechnol.*, **2008**, *4*, 61–65.
78. P.Felizardo, M.J.Neiva, I.Raposo, J.F.Mendes, R.Berkemeier, J.M.Bordado. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manage.*, **2006**, *26*, 487–494.
79. A.W.Schwab, M.O.Bagby, B.Freedman. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel*, **1987**, *66*, 1372–1378.
80. B.Freedman, R.O.Butterfield, E.H.Pryde. Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1986**, *63*(10), 1375–1380.
81. J.M.Dias, M.C.M.Alvim-Ferraz, M.F.Almeida. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, **2008**, *87*, 3572–3478.
82. N.Dizge, C.Aydiner, D.Y.Imer, M.Bayramoglu, A.Tanriseven, B.Keskinler. Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer. *Bioresour. Technol.*, **2009**, *100*, 1983–1991.
83. N.Dizge, B.Keskinler. Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase. *Biomass Bioenergy*, **2008**, *32*, 1274–1278.
84. Y.Shimada, Y.Watanabe, A.Sugihara, Y.Tominaga. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **2002**, *17*, 133–142.
85. E.Y.Lotero, F.Liu, D.E.Lopez, K.Suwannakarn, D.A.Bruce, J.J.G.Goodwin. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 5353–5363.

86. S.Yan, S.O.Salley, K.Y.Simon Ng. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO–La₂O₃ catalysts. *Appl. Catal., A*, **2009**, *353*, 203–212.
87. A.Nag. *Biofuels refining and performance*. New York: McGraw Hill; 2008, 319.
88. M.Canakci, J.V.Gerpen. A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. *Trans. ASAE*, **2003**, *46*, 945–955.
89. M.Freier. Biodiesel Alternative Fuels. *The Nucleus*, **2005**, *84*, pp. 8–12.
90. U.Schuchardt, R.Sercheli, R.M.Vargas. Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, **1998**, *9*, 199–210.
91. K.Liu. Preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatography analysis of lipids in biological materials. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1994**, *71*, 1179–1187.
92. M.Canakci, J.V.Gerpen. Biodiesel production via acid catalysis. *Trans. ASAE*, **1999**, *42*, 1203–1210.
93. Y.Zhang, M.A.Dube, D.D.Mclean, M.Kates. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresour. Technol.*, **2003**, *90*, 229–240.
94. Y.C.Sharma, B.Singh, J.Korstad. Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel*, **2011**, *90*(4), 1309–1324.
95. X.Liu, H.He, Y.Wang, S.Zhu, X.Piao. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, **2008**, *87*, 216–221.
96. M.Zabeti, W.M.A.Wan Daud, M.K.Aroua. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*, 770–777.
97. M.Kouzu, T.Kasuno, M.Tajika, Y.Sugimoto, S.Yamanaka, J.Hidaka. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, **2008**, *87*, 2798–2806.
98. S.Gryglewicz. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresour. Technol.*, **1999**, *70*, 249–253.
99. M.L.Granados, M.D.Z.Poves, D.M.Alonso, R.Mariscal, F.C.Galisteo, R.Moreno-Tost, et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Appl. Catal., B*, **2007**, *73*, 317–26.
100. M.Kouzu, T.Kasuno, M.Tajika, S.Yamanaka, J.Hidaka. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Appl. Catal., A*, **2008**, *334*, 357–365.

101. M.Kouzu, S.Y.Yamanaka, J.S.Hidaka, M.Tsunomori. Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Appl. Catal., A*, **2009**, 355, 94–99.
102. D.M.Serio, M.Ledda, M.Cozzolino, G.Minutillo, R.Tesser, E.Santacesaria. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 3009–3014.
103. D.G.Cantrell, L.J.Gillie, A.F.Lee, K.Wilson. Structure–reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Appl. Catal., A*, **2005**, 287, 183–190.
104. W.Xie, H.Peng, L.Chen. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 246, 24–32.
105. M.G.Kulkarni, R.Gopinath, L.C.Meher, A.K.Dalai. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. *Green Chem.*, **2006**, 8, 1056–1062.
106. J.Jitputti, B.Kitiyanan, P.Rangsunvigit, K.Bunyakiat, L.Attanatho, P.Jenvanitpanjakul. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chem. Eng. J.*, **2006**, 116, 61–66.
107. P.A.Z.Suarez, S.M.Plentz Meneghetti, M.R.Meneghetti, C.R.Wolf. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry. *Quim. Nova*, **2007**, 30, 667–676.
108. D.R.M.Almeida, L.K.Noda, N.S.Goncalves, S.M.P.Meneghetti, M.R.Meneghetti. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. *Appl. Catal., A*, **2008**, 347, 100–105.
109. C.X.Miao, Z.Gao. Preparation and properties of ultrafine SO₄²⁻/ZrO₂ superacid catalysts. *Mater. Chem. Phys.*, **1997**, 50, 15–19.
110. S.Furuta, H.Matsushashi, K.Arata. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catal. Commun.*, **2004**, 5, 721–723.
111. E.A.Faria, J.S.Marques, I.M.Dias, R.D.A.Andrade, P.A.Z.Suarez, A.G.S.Prado. Nanosized and reusable SiO₂/ZrO₂ catalyst for highly efficient biodiesel production by soybean transesterification. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2009**, 20, 1732–1737.
112. Y.M.Park, D.W.Lee, D.K.Kim, J.S.Lee, K.Y.Lee. The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. *Catal. Today.*, **2008**, 131, 238–243.

113. J.Y.Park, D.K.Kim, Z.M.Wang, J.S.Lee. Fast biodiesel production with one-phase reaction. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2009**, *154*, 246–252.
114. F.Omota, A.C.Dimian, A.Bliek. Fatty acid esterification by reactive distillation: part 2 — kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts. *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, *58*, 3175–3185.
115. G.D.Yadav, A.D.Murkute. Preparation of a novel catalyst UDCaT-5: enhancement in activity of acid-treated zirconia - effect of treatment with chlorosulfonic acid vis-à-vis sulfuric acid. *J. Catal.*, **2004**, *224*, 218–223.
116. H.Chen, B.Peng, D.Wang, J.Wang. Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. *Front. Chem. Eng. Chin.*, **2007**, *1*, 11–15.
117. B.X.Peng, Q.Shu, J.F.Wang, G.R.Wang, D.Z.Wang, M.H.Han. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2008**, *86*, 441–447.
118. R.Gutierrez-Baez, J.A.Toledo-Antonio, M.A.Cortes-Jacome, P.J.Sebastian, A.Vazquez. Effects of the SO₄ groups on the textural properties and local order deformation of SnO₂ rutile structure. *Langmuir*, **2004**, *20*, 4265–4271.
119. S.Furuta, H.Matsubishi, K.Arata. Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zirconia. *Appl. Catal., A.*, **2004**, *269*, 187–191.
120. A.S.Khder, E.A.El-Sharkawy, S.A.El-Hakam, A.I.Ahmed. Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst. *Catal. Commun.*, **2008**, *9*, 769–77.
121. H.Matsubishi, H.Miyazaki, Y.Kawamura, H.Nakamura, K.Arata. Preparation of a solid superacid of sulfated tin oxide with acidity higher than that of sulfated zirconia and its applications to aldol condensation and benzoylation. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3038–3042.
122. B.S.Balaji, B.M.Chanda. Simple and high yielding syntheses of β -keto esters catalysed by zeolites. *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 13237–13252.
123. A.Corma, H.Garcia. Organic reactions catalyzed over solid acids. *Catal. Today*, **1997**, *38*, 257–308.
124. N.M.Xavier, S.D.Lucas, A.P.Rauter. Zeolites as efficient catalysts for key transformations in carbohydrate chemistry. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**, *305*, 84–89.
125. A.A.Kiss, A.C.Dimian, G.Rothenberg. Solid acid catalysts for biodiesel production – towards sustainable energy. *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 75–81.
126. T.Okuhara. Water-tolerant solid acid catalysts. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3641–3666.

127. K.H.Chung, D.R.Chang, B.G.Park. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalyts. *Bioresour. Technol.*, **2008**, *99*, 7438–7443.
128. N.Ozbay, N.Oktar, N.A.Tapan. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): role of ion-exchange resins. *Fuel*, **2008**, *87*, 1789–1798.
129. P.K.Paakkonen, A.O.I.Krause. Diffusion and chemical reaction in isoamylene etherification within a cation-exchange resin. *Appl. Catal., A*, **2003**, *245*, 289–301.
130. Y.Feng, B.He, Y.Cao, J.Li, M.Liu, F.Yan, et al. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresour. Technol.*, **2010**, *101* 1518.–1521.
131. X.Chen, Z.Xu, T.Okuhara. Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalyzed by solid acid catalyts. *Appl. Catal., A*, **1999**, *80*, 261–269.
132. G.Vicente, A.Coteron, M.Martinez, J.Aracil. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Ind. Crops Prod.*, **1998**, *8*, 29–35.
133. R.Tesser, D.M.Serio, M.Guida, M.Nastasi, E.Santacesaria. Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 7978–7982.
134. I.K.Mbaraka, B.H.Shanks. Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalyts. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2006**, *83*, 79–91.
135. I.K.Mbaraka, K.J.McGuire, B.H.Shanks. Acidic mesoporous silica for the catalytic conversion of fatty acids in beef tallow. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 3022–3028.
136. J.A.Melero, L.F.Bautista, G.Morales, J.Iglesias, R.Sanchez-Vazquez. Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalyts. *Chem. Eng. J.*, **2010**, *161*, 323–331.
137. M.Hara. Environmentally benign production of biodiesel using heterogeneous catalyts. *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 129–135.
138. W.Y.Lou, M.H.Zong, Z.Q.Duan. Efficient production of biodiesel from high free fatty acidcontaining waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalyts. *Bioresour. Technol.*, **2008**, *99*, 8752–8758.
139. A.Takagaki, M.Toda, M.Okamura, J.N.Kondo, S.Hayashi, K.Domen. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. *Catal. Today*, **2006**, *116*, 157–161.
140. A.Sivasamy, K.Y.Cheah, P.Fornasiero, F.Kemausuor, S.Zinoviev, S.Miertus. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 278–300.

141. K.Narasimharao, D.R.Brown, A.F.Lee, A.D.Newman, P.F.Siril, S.J.Tavener. Structure–activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production. *J. Catal*, **2007**, *248*, 226–234.
142. S.Zhang, Y.G.Zu, Y.J.Fu, M.Luo, D.Y.Zhang, T.Efferth. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *Bioresour. Technol.*, **2010**, *101*, 931–936.
143. F.Cao, Y.Chen, F.Zhai, J.Li, J.Wang, X.Wang. Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid. *Biotechnol. Bioeng.*, **2008**, *101*, 93–100.
144. X.Zhang, J.Li, Y.Chen, J.Wang, L.Feng, X.Wang. Heteropolyacid nanoreactor with double acid sites as a highly efficient and reusable catalyst for the transesterification of waste cooking oil. *Energy Fuels*, **2009**, *23*, 4640–4646.
145. Y.Shimada, Y.Watanabe, T.Samukawa, A.Sugihara, H.Noda, H.Fukuda. Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1999**, *76*, 789–793.
146. M.G.Devanesan, T.Viruthagiri, N.Sugumar. Transesterification of Jatropha oil using immobilized *Pseudomonas fluorescens*. *Afr. J. Biotechnol.*, **2007**, *6*, 2497–2501.
147. M.Kaieda, T.Samukawa, T.Matsumoto, K.Ban, A.Kondo, Y.Shimada. Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water-containing system without an organic solvent. *J. Biosci. Bioeng.*, **1999**, *88*, 627–631.
148. T.Matsumoto, S.Takahashi, M.Kaieda. Yeast whole-cell biocatalyst constructed by intracellular overproduction of *Rhizopus oryzae* lipase is applicable to biodiesel fuel production. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2001**, *57*, 515–520.
149. A.Bajaj, P.Lohan, P.N.Jha, R.Mehrotra. Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: an overview. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **2010**, *62*, 9–14.
150. L.A.Nelson., T.A.Foglia, W.N.Marmer. Lipase-catalyzed production of biodiesel. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1996**, *73*, 1191–1195.
151. S.F.A.Halim, A.Harun Kamaruddin. Catalytic studies of lipase on FAME production from waste cooking palm oil in a *tert*-butanol system. *Process Biochem.*, **2008**, *43*, 1436–1439.
152. A.F.Hsu, K.Jones, T.A.Foglia, W.N.Marmer. Immobilized lipase-catalysed production of alkyl esters of restaurant grease as biodiesel. *Biotechnol. Appl. Biochem.*, **2002**, *36*, 181–186.

153. G.Chen, M.Ying, W.Li. Enzymatic conversion of waste cooking oils into alternative fuel — biodiesel. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2006**, *132*, 911–921.
154. N.W.Li, M.H.Zong, H.Wu. Highly efficient transformation of waste oil to biodiesel by immobilized lipase from *Penicillium expansum*. *Process Biochem.*, **2009**, *44*, 685–688.
155. M.Ying, G.Chen. Study on the production of biodiesel by magnetic cell biocatalyst based on lipase-producing *Bacillus subtilis*. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2007**, *137–140*, 793–803.
156. A.P.Harvey, M.R.Mackley, T.Seliger. Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2003**, *78*, 338–341.
157. M.Zheng, R.L.Skelton, M.R.Mackley. Biodiesel reaction screening using oscillatory flow meso reactors. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2007**, *85*, 365–371.
158. H.Noureddini, D.Zhu. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1997**, *74*, 1457–1463.
159. A.Corsaro, U.Chiacchio, V.Pistara, G.Romeo. Microwave-assisted chemistry of carbohydrates. *Curr. Org. Chem.*, **2004**, *8*, 511–538.
160. Y.Groisman, A.Gedanken. Continuous flow, circulating microwave system and its application in nanoparticle fabrication and biodiesel synthesis. *J. J. Phys. Chem. C.*, **2008**, *112*, 8802–8808.
161. S.Mutyala, C.Fairbridge, J.R.J.Pare, J.M.R.Belanger, S.Ng, R.Hawkins. Microwave applications to oil sands and petroleum: a review. *Fuel Process Technol.*, **2010**, *91*, 127–135.
162. F.Marra, M.V.De Bonis, G.Ruocco. Combined microwaves and convection heating: a conjugate approach. *J. Food Eng.*, **2010**, *97*, 31–39.
163. N.Azcan, A.Danisman. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel*, **2007**, *86*(17–18), 2639–2644.
164. C.Z.Liu, X.Y.Cheng. Microwave-assisted acid pretreatment for enhancing biogas production from herbal-extraction process residue. *Energy Fuels*, **2009**, *23*, 6152–6155.
165. A.P.Vyas, J.L.Verma, N.Subrahmanyam. A review on FAME production processes. *Fuel*, **2010**, *89*, 1–9.
166. T.M.Barnard, N.E.Leadbeater, M.B.Boucher, L.M.Stencel, B.A.Wilhite. Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating. *Energy Fuels*, **2007**, *21*(3), 1777–1781.

167. J.Ji, J.Wang, Y.Li, Y.Yu, Z.Xu. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics*, **2006**, *44*, 411–414.
168. J.A.Colucci, E.E.Borrero, F.Alape. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2005**, *82*, 525–530.
169. A.K.Singh, S.D.Fernando, R.Hernandez, Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication. *Energy Fuels*, **2007**, *21*, 1161–1164.
170. J.X.Wang, Q.D.Huang, F.H.Huang, J.W.Wang, Q.J.Huang. Lipase-catalyzed production of biodiesel from high acid value waste oil using ultrasonic assistant. *Chin. J. Biotechnol.*, **2007**, *23*, 1121–1128.
171. A.Demirbas. Current technologies in biodiesel production. *Biodiesel*; London: Springer-Verlag, 2008, pp.161–173.
172. D.G.B.Boocock, S.K.Konar, V.Mao, H.Sidi. Fast one phase oil rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters. *Biomass Bioenerg.*, **1996**, *11*, 43–50.
173. G.Guan, K.Kusakabe, S.Yamasaki. Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*, 520–524.
174. F.Chai, F.Cao, F.Zhai, Y.Chen, X.Wang, Z.Su. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, *349*, 1057–1065.
175. Z.Yang, W.Xie. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Process. Technol.*, **2007**, *88*, 631–638.
176. R.Pena, R.Romero, S.L.Martinez, M.J.Ramos, A.Martinez, R.Natividad. Transesterification of castor oil: effect of catalyst and co-solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 1186–1189.
177. T.Sabudak, M.Yildiz. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. *Waste Manage.*, **2010**, *30*, 799–803.
178. K.J.Harrington, C.D'Arcy-Evans. Transesterification *in situ* of sunflower seed oil. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1985**, *24*, 314–318.
179. M.Haas, K.Scott, W.Marmer, T.Foglia. *In situ* alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2004**, *81*, 83–89.
180. S.Siler-Marinkovic, A.Tomasevic. Transesterification of sunflower oil *in situ*. *Fuel*, **1998**, *77*, 1389–1391.

181. M.Haas, K.Scott. Moisture removal substantially improves the efficiency of *in situ* biodiesel production from soybeans. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2007**, *84*, 197–204.
182. J.F.Qian, F.Wang, S.Liu, Z.Yun. In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal. *Bioresour. Technol.*, **2008**, *99*, 9009–9012.
183. A.Mondala, K.Liang, H.Toghiani, R.Hernandez, T.French. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges. *Bioresour. Technol.*, **2009**, *100*, 1203–1210.
184. S.Saka, D.Kusdiana. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, **2001**, *80*, 225–231.
185. H.W.Han, W.L.Cao, J.C.Zhang. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. *Process Biochem.*, **2005**, *40*, 3148–3151.
186. K.Bunyakiat, S.Makmee, R.Sawangkeaw, Z.Ngamprasertsith. Continuous production of biodiesel *via* transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy Fuels*, **2006**, *20*, 812–817.
187. A.Srivastava, R.Prasad. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2000**, *4*, 111–133.
188. F.Ma, M.A.Hanna. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.*, **1999**, *70*, 1–15.
189. D.A.G.Arando, R.T.P.Santos, N.C.O.Tapanes, A.L.D.Ramos, O.A.C.Antunes. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catal. Lett.*, **2008**, *122*, 20–25.
190. D.Y.C.Leung, Y.Guo. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process. Technol.*, **2006**, *87*, 883–890.
191. X.Meng, G.Chen, Y.Wang. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Process. Technol.*, **2008**, *89*, 851–857.
192. X.Yuan, J.Liu, G.Zeng, J.Shi, J.Tong, G.Huang. Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. *Renewable Energy*, **2008**, *33*, 1678–1684.
193. A.V.Tomasevic, S.S.Siler-Marinkovic. Methanolysis of used frying oil. *Fuel Process. Technol.*, **2003**, *81*, 1–6.
194. F.J.Sprules, D.Price. Production of fatty esters. *Pat.* USP 2494366 (01.10.1950).

195. D.Zhang. Crystallization characteristics and fuel properties of tallow methyl esters. *Master thesis, Food Science And Technology*; University of Nebraska–Lincoln, USA, 1994, 200-205 pp.
196. W.Zhou, S.K.Konar, D.G.V.Boocock. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2003**, *80*(4), 367–371.
197. S.Zheng, M.Kates, M.A.Dube, D.D.McLean. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass Bioenergy*, **2006**, *30*, 267–272.
198. B.Freedman, E.H.Pryde, T. L.Mounts. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1984**, *61*(10), 1638–1643.
199. Y.Guo. *Alkaline-catalyzed production of biodiesel fuel from virgin canola oil and recycled waste oils – PhD dissertation*; Department of Mechanical Engineering, the University of Hong Kong, Hong Kong, 2005, 184 pp.
200. T.Eevera, K.Rajendran, S.Saradha. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renewable Energy*, **2009**, *34*, 762–765.
201. F.Ma, L.D.Clements, M.A.Hanna. The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *Trans. ASAE*, **1998**, *41*(5), 1261–1264.
202. E.Ahn, M.Mittelbach, R.Marr. A low waste process for the production of biodiesel. *Sep. Sci. Technol.*, **1995**, *30*(7–9), 2021–2033.
203. P.K.Sahoo, L.M.Das. Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils. *Fuel*, **2009**, *88*, 1588–1594.
204. J.Cvengros, Z.Cvengrosova. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. *Biomass Bioenergy*, **2004**, *27*, 173–181.
205. Y.H.Hui. *Bailey's industrial oils fats: industrial and consumer non edible products from oils and fats*; 5th Ed.; New York: Wiley-Interscience, 1996, 656 pp.
206. O.J.Alamu, M.A.Waheed, S.O.Jekayinfa, T.A.Akintola. Optimal transesterification duration for biodiesel production from nigerian palm kernel oil. *Agric. Eng. Int.: CIGR J.*, **2007**, *9*, 99–106.
207. M.P.Dorado, E.Ballesteros, J.A.Almeida, C.Schellet, H.P.Lohrlein, R.Krause An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid oils. *Trans. ASAE*, **2002**, *45*, 525–529.
208. H.J.Wright, J.B.Segur, H.V.Clark, S.K.Coburn, E.E.Langdon, R.N.DuPuis. A report on ester interchange. *Oil Soap*, **1944**, *21*, 145–148.

209. M.Canakci, J.V.Gerpen. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acid. *Trans. ASAE*, **2001**, *44*(6), 1429–1436.
210. R.Turck. Method for producing fatty acid esters of monovalent alkyl alcohols and use thereof. *Pat. USP 0156305* (03.05.2002).
211. F.Ma, L.D.Clements, M.A.Hanna. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. *Bioresour. Technol.*, **1999**, *69*, 289–293.
212. ISTC. *Feasibility report, small scale biodiesel production*; Ed.; Illinois: Center IST, 2006, 21 pp.
213. M.Caers, P.Coutteau, P.Lombeida, P.Sorgeloos. The effect of lipid supplementation on growth and fatty acid composition of *Tapes philippinarum* spat. *Aquaculture*, **1998**, *162*(3–4), 287–299.
214. B.Matthaus. Oil Technology. *Adv. Bot. Res.*, **2007**, *45*, 483–527.
215. C.C.Carvalho, M.P.Souza, T.D.Silva, L.A.G.Gonçalves, L.A.Viotto. Soybeans crude oil miscella degumming utilizing ceramic membranes: transmembrane pressure and velocity effects. *Desalination*, **2006**, *200*, 543–545.
216. M.P.Souza, P.J.C.Cunha, G.L.A.Guaraldo, L.A.Viotto. Degumming of corn oil/hexane miscella using a ceramic membrane. *J. Food Eng.*, **2008**, *86*, 557–564.
217. T.Verleyen, U.Sosinska, S.Ioannidou, R.Verhe, K.Dewettinck, A.Huyghebaert. Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2002**, *79*, 947–953.
218. L.Pan, A.Noli, A.Campana, M.Barrera, M.Tomas, M.Anon. Influence of the operating conditions on acid degumming process in sunflower seed oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2001**, *78*, 553–554.
219. M.Eisenmenger, N.Dunford. Bioactive components of commercial and supercritical carbon dioxide processed wheat germ oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2008**, *85*, 55–61.
220. Y.C.Chen, S.L.He, J.Cheng. Study on extraction and deacidification of oils and fats of natural plants by supercritical carbon dioxide. *J. Yangtze Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, **2007**, *4*, 45–47.
221. A.Demirbas, H.Kara. New options for conversion of vegetable oils to alternative fuels. *Energy Sources Part A*, **2006**, *28*, 619–626.
222. M.Mittelbach, M.Koncar. Method for the preparation of fatty acid alkyl esters. *Pat. USP 5849939* (11.12.1998).

223. S.Turkay, H.Civelekoglu. Deacidification of sulfur olive oil. I. Single-stage liquid–liquid extraction of miscella with ethyl alcohol. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1991**, *68*, 83–86.
224. J.M.Marchetti, A.F.Errazu. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass Bioenergy*, **2008**, *32*(9), 892–895.
225. C.Pina, A.Meirelles. Deacidification of corn oil by solvent extraction in a perforated rotating disc column. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2000**, *77*, 553–559.
226. D.M.Serio, R.Tesser, M.Dimiccoli, F.Cammarota, M.Nastasi, E.Santacesaria. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *239*, 111–115.
227. M.Sheng, D.L.Tian, G.M.Cao. Production of biodiesel fuel from wast edible oil. *China Academic J.*, **2008**, *26*, 11–16.
228. L.Jeromin, E.Peukert, G.Wollmann. Process for the pre-esterification of free fatty acids in raw fats and/or oils. *Pat.* EP0192035 (25.04.1990).
229. M.R.Simone, C.R.Michele, G.R.Marcelli, L.S.J.Paulo, M.B.C.Fernanda, R.L.Elizabeth. Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrenedivinylbenzene) and poly(divinylbenzene). *Appl. Catal., A*, **2008**, *9*, 198–203.
230. N.Shibasaki-Kitakawa, H.Honda, H.Kuribayashi, T.Toda, T.Fukumura, T.Yonemoto. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresour. Technol.*, **2007**, *98*, 416–421.
231. J.Van Gerpen, B.Shanks, R.Pruszko, D.Clements, G.Knothe. *Biodiesel production technology*; Golden: NRLE, 2004, 110 pp.
232. J.V.Gerpen. Biodiesel processing and production. *Fuel Process. Technol.*, **2005**, *86*, 1097–1107.
233. C.Stavarache, M.Vinatoru, R.Nishimura, Y.Maeda. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. *Ultrason. Sonochem.*, **2005**, *12*, 367–372.
234. L.T.Thanh, K.Okitsu, Y.Sadanaga, N.Takenaka, Y.Maeda, H.Bandow. Ultrasound-assisted production of biodiesel fuel from vegetable oils in a small scale circulation process. *Bioresour. Technol.*, **2009**, *101*, 639–645.
235. F.F.P.Santos, S.Rodrigues, F.A.N.Fernandes. Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis. *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*, 312–316.

236. N.T.Dunford. Biodiesel production techniques. Food Technology Fact Sheet. <http://pods.dasnr.okstate.edu/docushare/dsweb/Services/Version-8405> (lapa skatīta 25.05.2011.).
237. G.D.Wen, Y.P.Xu, H.J.Ma, Z.S.Xu, Z.J.Tian. Production of hydrogen by aqueousphase reforming of glycerol. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, *33*, 6657–6666.
238. B.S.Cooke, C.Abrams, B.Bertram. Purification of biodiesel with adsorbent materials. *Pat. USP 0509959P* (29.03.2005).
239. A.Gabelman, S.Hwang. Hollow fiber membrane contactors. *J. Membr. Sci.*, **1999**, *159*, 61–106.
240. H.He, X.Guo, S.Zhu. Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2006**, *83*, 457–460.
241. Z.Utlu, M.S.Koc. The effect of biodiesel fuel obtained from waste frying oil on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions. *Renewable Energy*, **2008**, *33*, 1936–1941.
242. A.A Reefat, N.K Attia, H.A Sibak, E.S.T Sheltawy, E.G.I.Diwani. Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil. *Int. J. Environ Sci. Technol.*, **2008**, *5*(1), 75–82.
243. T.Issariyakul, M.G.Kulkarni, A.K.Dalai, N.N.Bakhshi. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. *Fuel Process. Technol.*, **2007**, *88*, 429–436.
244. ASTM: ASTM D6751-biodiesel blend stock specification (B100). <http://www.astm.org/Standards/D6751.htm> lapa skatīta (25.05.2011.).
245. M.Berrios, R.L.Skelton. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chem. Eng. J.*, **2008**, *144*, 459–465.
246. EN: The EN 14214 standard-specifications and test methods. <http://www.biofuelsystems.com/biodiesel/specification.htm> lapa skatīta (25.05.2011.).
247. Z.J.Predojevic. The production of biodiesel from waste frying oils: a comparison of different purification steps. *Fuel*, **2008**, *87*, 3522–3528.
248. A.Murugesan, C.Umarani, R.Subramanian, N.Nedunchezian. Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines — a review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2009**, *13*, 653–662.
249. J.M.Encinar, J.F.Gonzalez, A.Rodriguez-Reinares. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Process. Technol.*, **2007**, *88*, 513–522.

250. M.Lapuerta, J.M.Herreros, L.Lyons, R.Garcia-Contreras, Y.Briceno. Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions. *Fuel*, **2008**, *87*, 3161–3169.
251. N.Saifuddin, K.H.Chua. Production of ethyl ester (biodiesel) from used frying oil: optimization of transesterification process using microwave irradiation. *Malays J. Chem.*, **2004**, *6*(1), 77–82.
252. F.Karaosmanoglu, K.B.Cigizoglu, M.Tuter, S.Ertekin. Investigation of the refining step of biodiesel production. *Energy Fuels*, **1996**, *10*, 890–895.
253. S.Zullaikah, C.Lai, S.R.Vali, Y.Ju. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. *Bioresour. Technol.*, **2005**, *96*, 1889–1896.
254. P.Nakpong, S.Wootthikanokkhan. High free fatty acid coconut oil as a potential feedstock for biodiesel production in Thailand. *Renewable Energy*, **2010**, *35*(8), 1682–1687.
255. V.P.Arida, A.Atienza, F.C.Borlaza, D.L.Binlayo. Production and development of a diesel fuel substitute from coconut. *Phil. J. Coconut. Studies*, **1981**, *6*, 10–16.
256. H.H.Masjuki, S.M.Sapuan. Palm oil methyl esters as lubricant additive in a small diesel engine. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1995**, *72*, 609–612.
257. J.Schumacher. Small Scale Biodiesel Production: An Overview. Agricultural Marketing Policy Paper No. 22. <http://www.ampc.montana.edu/policypaper/policy22.pdf> (lupa skatita 25.05.2011.).
258. G.P.da Silva, M.Mack, J.Contiero. Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnol. Adv.*, **2009**, *27*, 30–39.
259. Z.Wang, J.Zhuge, H.Fang, B.A.Prior. Glycerol production by microbial fermentation: a review. *Biotechnol. Adv.*, **2001**, *19*, 201–223.
260. M.Mittelbach. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. *Bioresour. Technol.*, **1996**, *56*, 7–11.
261. A.Demirbas. Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils. *Fuel*, **1998**, *77*, 1117–1120.
262. H.K.Speidel, R.L.Lightner, I.Ahmed. Biodegradability of new engineered fuels compared to conventional petroleum fuels and alternative fuels in current use. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2000**, *84–86*, 879–897.
263. K.J.Harrington. Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance. *Biomass*, **1986**, *9*, 1–17.

264. M.Zheng, M.C.Mulenga, G.T.Reader, M.P.Wang, D.S.K.Ting, J.Tjong. Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustion. *Fuel*, **2008**, *87*, 714.–722.
265. Y.Ali, M.A. Hanna, S.L.Cuppett. Fuel properties of tallow and soybean oil esters. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1995**, *72*, 1557–1564.
266. K.Māliņš, V.Kampars, K.Spalvis, 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.
267. 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.
268. 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.
269. 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**. (*pieņemts publicēšanai*).
270. K.Komers, F.Skopal, R.Stloukal, J.Machek. Kinetics and mechanism of the KOH – catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2002**, *104*, 728–737.
271. K.Malins, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. Kinetics of the sodium hydroxyde catalyzed, ultrasound assisted methanolysis of rape seed oil. *Renewable Energy Resources, Production and Technologies*; Riga, Lavia, May 28–31, 2008, pp. 145–150.
272. U.Rashid, F.Anwar. Production of biodiesel through optimized alkaline - catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, **2008**, *87*, 265–273.
273. L.T.Thanh, K.Okitsu, Y.Sadanaga, N.Takenaka, Y.Maeda, H.Bandow. Ultrasound-assisted production of biodiesel fuel from vegetable oils in a small scale circulation process. *Bioresour. Technol.*, **2010**, *101*, 639–645.
274. D.Kumar, G.Kumar, J.Poonam, C.P.Singh. Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication. *Ultrason. Sonochem.*, **2010**, *17*, 555–559.

275. L.S.G.Teixeira, J.C.R.Assis, D.R.Mendonca, I.T.V.Santos, P.R.B.Guimaraes, Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel. *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*, 1164–1166.
276. 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.
277. C.Mazzocchia, G.Modica, A.Kaddouri, R.Nannicini. Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves. *C. R. Chim.*, **2004**, *7*, 601–605.
278. A.Shakinaz, E.Sherbiny, A.Ahmed, A.A.Refaat, T.Shakinaz, E.Sheltawy. Production of biodiesel using the microwave technique. *J. Adv. Res.*, **2010**, *1*, 309–314.
279. A.Singh, B.He, J.Thompson, V.J.Gerpen. Process optimization of biodiesel production using different alkaline catalysts. *Appl. Eng. Agric.*, **2006**, *22*(4), 597–600.
280. N.G.Siatis, A.C.Kimbaris, C.S.Pappas, P.A.Tarantilis, M.G.Polissiou. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2006**, *83*(1), 53–57.
281. J.D.Schuttlefield, V.H.Grassian. ATR-FTIR Spectroscopy in the undergraduate chemistry laboratory part I: fundamentals and examples. *J. Chem. Educ.*, **2008**, *85*(2), 279–281.
282. G.Knothe. Analyzing Biodiesel: Standards and other methods. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2006**, *83* (10), 823–833.
283. M.G.Trevisan, C.M.Garcia, U.Schuchardt, R.J.Poppi. Evolving factor analysis-based method for correcting monitoring delay in different batch runs for use with PLS: On-line monitoring of a transesterification reaction by ATR-FTIR. *Talanta*, **2008**, *74*(4), 971–976.
284. G.F.Zagonel, P.Peralta-Zamora, L.P.Ramos. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. *Talanta*, **2004**, *63*(4), 1021–1025.
285. I.Dreijers. *Eksperimentu optimizācijas metodes*; Rīgas politehniskais institūts: Rīga, 1978, 67 lpp.
286. L.R.Mas, F.R.Gunst, J.L.Hess. *Statistical Design and Analysis of Experiments: With Applications to Engineering and Science, 2nd Edition*; John Wiley & sons: Toronto, 2003, 692 pp.
287. L.Eriksson, E.Johansson, N.Kettaneh-Wold, C.Wikström, S.Wold. *Design of Experiments: Principles and Applications*; 98 AB: Umea, 2000, 329 pp.

288. D.Costa Barbosa, T.M.Serra, S.M.P.Meneghetti, M.R.Meneghetti. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. *Fuel*, **2010**, *89*, 3791-3794.
289. L.C.Meher, V.S.S.Dharmagadda, S.N.Naik. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. *Bioresour. Technol.*, **2006**, *97*, 1392–1397.
290. A.Bouaid, M.Martinez, J.Aracil. Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: Oxidation stability study. *Bioresour. Technol*, **2009**, *100*, 2234-2239.
291. S.J.Clark, L.Wagner, M.D.Schrock, P.G.Pienaar. Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1984**, *61*, 1632–1638.
292. V.F.Tretyakov, A.S.Lermontov, Y.I.Makarfi, M.S.Yakimova, N.A.Frantsuzova, L.M.Koval, V.I.Erofeev. Synthesis of motor fuels from bioethanol. *Chem. Technol. Fuels Oils*, **2008**, *44*, 409-414.
293. V.Makareviciene, P.Janulis. Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. *Renewable Energy*, **2003**, *28*, 2395–2403.
294. A.Bouaid, M.Martinez, J.Aracil. A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design. *Chem. Eng. J.*, **2007**, *134*, 93–99.
295. M.Cernoch, M.Hajek, F.Skopal. Study of effects of some reaction conditions on ethanolysis of rapeseed oil with dispergation. *Bioresour. Technol.*, **2010**, *101*, 1213–1219
296. S.M.P.Meneghetti, M.R.Meneghetti, C.R.Wolf, E.C.Silva, G.E.S.Lima, M.A.Coimbra, J.I.Soletti, S.H.V.Carvalho. Ethanolysis of castor oil and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *83*, 819–822.
297. A.V.Marjanovic, O.S.Stamenkovic, Z.B.Todorovic, M.L.Lazic, V.B.Veljkovic. Kinetics of the base catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel*, **2010**, *89*, 665– 671.
298. T.Issariyakul, M.G.Kulkarni, L.C.Meher, A.K.Dalai, N.N.Bakhshi.. Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chem. Eng. J.*, **2008**, *140*, 77–86.
299. X.Lang, A.K.Dalai, N.N.Bakhshi, M.J.Reaney, P.B.Herts. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresour.Technol.*, **2001**, *80*, 53–62.

300. G.Vicente, M.Martinez, J.Aracil. Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalyts systems. *Bioresour. Technol.*, **2004**, *92*, 297–305.
301. R.Fillieres, B.Benjelloun-Mlayeh, M.Delmas. Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di- and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1995**, *72*, 427–432.
302. R.Lago, R.Spiz, F.Jablonka, D.A.Pereira, L.Hartman. Extraction and transesterification of vegetables oil with ethanol. *Oleagineux*, **1985**, *40*, 147–152.
303. R.O.Feuge, A.T.Gros. Modification of vegetable oils. VII Alkali catalysed interesterification of peanut oil with ethanol. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1949**, *26*, 97–102.
304. A.K.Domingos, E.B.Saad, H.M.Wilhelm, L.P.Ramos. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L Var.) crude oil applying the response surface methodology. *Bioresour. Technol.*, **2008**, *99*, 1837–1845.
305. H.A.Aksoy, I.Becerik, F.Karaosmanoglu, H.C.Yamaz, H.Civelekoglu. Utilization Prospects of Turkish raisin seed oil as an alternative engine fuel. *Fuel*, **1990**, *69*, 600–603.
306. Z.Helwani, M.R.Othman, N.Aziz, W.J.N.Fernando, J.Kim. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*, 1502–1514.
307. S.Furuta, H.Matsuhashi, K.Arata. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catal. Commun.*, **2004**, *5*, 721–723.
308. A.Demirbas. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conv. Mgmt.*, **2002**, *43*, 2349–2356.
309. A.Demirbas. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conv. Mgmt.*, **2003**, *44*(13), 2093–2109.
310. G.L.N.Rao, S.Sampath, K.Rajagopal. Experimental studies on the combustion and emission characteristics of a diesel engine fuelled with used cooking oil methyl ester and its diesel blends. *Int. J. Appl. Sci. Technol.*, **2007**, *4*(2), 64–70.
311. M.Allawzi, M.I.Kandah. Parametric study of biodiesel production from used soybean oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2008**, *110*(8), 760–767.

312. M.P.Dorado, E.Ballesteros, M.Mittelbach, F.J.Lopez. Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. *Energy Fuels*, **2004**, *18*, 1457–1462.
313. J.M.Encinar, J.F.Gonzalez, A.Rodriguez-Reinares. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 5491–5499.
314. M.Allawzi, M.I.Kandah. Parametric study of biodiesel production from used soybean oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2008**, *110*(8), 760–767.
315. D.Y.C.Leung, Y.Guo. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process. Technol.*, **2006**, *87*(10), 883–890.
316. J.M.Encinar, J.F.Gonzalez, E.Sabio, M.J.Ramiro. Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 2927–2931.
317. D.M.Pilar, B.Evaristo, J.L.Francisco, M.Martin. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Brassica carinata* oil for biodiesel production. *Energy Fuel*, **2004**, *18*, 77–83.
318. G.T.Jeong, D.H.Park, C.H.Kang, W.T.Lee, C.S.Sunwoo, C.H.Yoon, *et al.* Production of biodiesel fuel by transesterification of rapeseed oil. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2004**, *113–116*, 747–758.
319. O.J.Alamu, M.A.Waheed, S.O.Jekayinfa, T.A.Akintola. Optimal transesterification duration for biodiesel production from Nigerian palm kernel oil. *Agri. Eng. Int. CIGR J.*, **2007**, *9*, 1–11.
320. E.G.Diwani, N.K.Attia, S.I.Hawash. Development and evaluation of biodiesel fuel and by-products from jatropha oil. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *6*, 219–224.
321. J.M.Dias, M.C.M.Alvim-Ferraz, M.F.Almeida. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, **2008**, *87*, 3572–3578.
322. U.Rashid, F.Anwar, G.Knothe. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 1157–1163.
323. D.Darnokol, M.Cherya. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2000**, *77*, 1263–1267.
324. A.A.Apostolakou, I.K.Kookos, C.Marazioti, K.C.Angelopoulos. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*(7-8), 1023–1031.

325. A.Demirbas. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Convers. Manage.*, **2003**, *44*, 2093–2109.
326. B.K.Bala. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. *Energy Edu. Sci. Technol.*, **2005**, *15*, 1–43.
327. 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.
328. V.Kampars, K.Malins. Transesterification reaction with sodium hydroxide catalyst. *RTU 52. International scientific conference*; Rīga, Latvija, 2011, 15.
329. 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.
330. 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.
331. N.Akgun, E.Iscan. Effects of process variables for biodiesel production by transesterification. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2007**, *109*, 486–492.
332. K.G.Georgogianni, A.K.Katsoulidis, P.J.Pomonis, G.Manos, M.G.Kontominas. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*(7-8), 1016–1022.
333. L.C.Meher, D.V.Sagar, S.N.Naik. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2006**, *10*, 248–268.
334. J.M.Enciner, J.F.Gonzalez, J.J.Rodriguez, A.Tajedor. Biodiesels fuel from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy Fuels*, **2002**, *16*, 443–450.
335. C.Stavarache, M.Vinatoru, R.Nishimura, Y.Maeda. Conversion of vegetable oil to biodiesel using ultrasonic irradiation. *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 716–717.
336. C.Stavarache, M.Vinatoru, Y.Maeda, H.Bandow. Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification. *Ultrason. Sonochem.*, **2007**, *14*, 413–417.

337. H.D.Hanh, N.T.Dong, C.Stavarache, K.Okitsu, Y.Maeda, R.Nishimura. Methanolysis of triolein by low frequency ultrasonic irradiation. *Energy Convers. Manage.*, **2008**, *49*, 276–280.
338. K.G.Georgogianni, A.P.Katsoulidis, P.J.Pomonis, M.G.Kontominas. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*, 671–676.
339. N.N.Mahamuni, Y.G.Adewuyi. Optimization of the synthesis of biodiesel via ultrasound-enhanced base-catalyzed transesterification of soybean oil using a multifrequency ultrasonic reactor. *Energy Fuels*, **2009**, *23*, 2757–2766.
340. 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.
341. R.E.Armenta, M.Vinatoru, A.M.Burja, J.A.Kralovec, C.J.Barrow, Transesterification of fish oil to produce fatty acid ethyl esters using ultrasonic energy. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2007**, *84*, 1045–1052.
342. R.S.Varma. Solvent-free accelerated organic syntheses using microwaves. *Pure Appl. Chem.*, **2001**, *73*(1), 193–198.
343. J.Hernando, P.Leton, M.P.Matia, J.L.Novella, J.Alvarez-Builla. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: homogeneous batch and flow processes. *Fuel*, **2007**, *86*, 1641–1644.
344. A.A.Refaat, S.T.El Sheltawy, K.U.Sadek. Optimum reaction time, performance and exhaust emissions of biodiesel produced by microwave irradiation. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *5*(3), 315–322.
345. C.Koopmans, M.Iannelli, P.Kerep, M.Klink, S.Schmitz, S.Sinnwell, *et al.* Microwave - assisted polymer chemistry: heckreaction, transesterification, Baeyer-Villiger oxidation, oxazoline polymerization, acrylamides and porous materials. *Tetrahedron*, **2006**, *62*(19), 4709–4714.
346. L.Perreux, A.Loupy. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations. *Tetrahedron*, **2001**, *57*(45), 9199–9223.
347. P.Lidstrom, J.Tierney, B.Wathey, J.Westman. Microwave assisted organic synthesis: a review. *Tetrahedron*, **2001**, *57*(45), 9225–9283.

348. M.Nuchter, B.Ondruschka, A.Jungnickel, U.Muo. Review commentary: organic processes initiated by non-classical energy sources. *J. Phys. Org. Chem.*, **2000**, *13*, 579–586.
349. H.Venkatesh Kamath, I.Regupathi, M.B.Saidutta. Optimization of two step karanja biodiesel synthesis under microwave irradiation. *Fuel Process. Technol.*, **2011**, *92*, 100–105.
350. N.E.Leadbeater, L.M.Stencel. Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating. *Energy Fuels*, **2006**, *20*(5), 2281–2283.
351. G.Madras, C.Kolluru, R.Kumar. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel*, **2004**, *83*, 2029–2033.
352. A.Demirbas. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2005**, *31*, 466–487.
353. C.S.Foon, C.Y.May, M.A.Mgan, C.C.Hock. Kinetics study on transesterification of palm oil. *J. Oil. Palm Res.*, **2004**, *16*, 19–29.
354. N.Usta, E.Ozturk, O.Can, E.S.Conkur, S.Nas, A.H.Con, *et al.* Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a Diesel engine. *Energy Convers. Manage.*, **2005**, *46*, 741–745.
355. S.K.Karmee, A.Chadha. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresour. Technol.*, **2005**, *96*, 1425–1429.
356. D.Y.C. Leung, X.Wu, M.K.H.Leung. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energy*, **2010**, *87*, 1083–1095.
357. 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.

PIELIKUMI

1.pielikums

REE iegūšanas apstākļu pētīšanas eksperimentu plāns, REE saturs, esteru slāņa masa, un teorētiskie parametri 80-100% diapazonā

REE procesa iznākuma noteikšanas laiks, min no reakcijas sākuma	KOH koncentrācija, % no rapšu eļļas masas	Etanola un eļļas molārās attiecības	Reakcijas temperatūra, °C	REE saturs, %	Esteru slāņa masa, g
Aprēķinātie teorētiskie parametri					
				80.0	103.96
				90.0	104.44
				100.0	104.95
Eksperimentālie rezultāti					
60	2.0	4.0	70	85.8	101.0
180	2.0	4.0	70	86.7	100.9
60	2.0	5.0	70	89.1	101.1
180	2.0	5.0	70	89.8	100.3
60	2.0	6.0 - 8.0	70	89.3	101.3
180	2.0	7.0 - 8.0	70	89.7	100.4
60	0.5	7.0	70	91.1	100.9
180	0.5	7.0	70	91.6	101.0
60	1.6	7.0	70	90.8	101.1
180	1.6	7.0	70	91.6	100.5
60	1.5	7.0	20 - 30	92.0	100.7
180	1.5	7.0	20 - 30	91.4	101.4
60	1.5	7.0	40 - 90	90.5	100.9
180	1.5	7.0	40 - 90	91.3	101.2
60	0.7	7.0	70	90.7	100.0
180	0.7	7.0	70	90.8	99.8
60	1.0	7.0	70	91.0	99.0
180	1.0	7.0	70	91.3	99.0
60	1.3	7.0	70	89.6	99.0
180	1.3	7.0	70	89.8	99.3
60	1.9	7.0	70	90.1	99.2
180	1.9	7.0	70	90.2	99.3
60	2.2	7.0	70	91.5	100.5
180	2.2	7.0	70	91.6	100.1
60	2.5	7.0	70	89.9	99.2
180	2.5	7.0	70	90.0	99.1
60	3.0	7.0	70	90.8	98.1
180	3.0	7.0	70	89.9	98.3
60	4.0	7.0	70	90.1	97.6
180	4.0	7.0	70	90.2	97.9
60	5.0	7.0	70	90.1	97.7
180	5.0	7.0	70	90.2	97.3

2. pielikums

RME iegūšanas apstākļu pētīšanas eksperimentu plāns, RME saturs, esteru slāņa masa, un teorētiskie parametri 80-100% diapazonā

RME procesa iznākuma noteikšanas laiks, min no reakcijas sākuma	KOH koncentrācija, % no rapšu eļļas masas	Metanola un eļļas molārās attiecības	Reakcijas temperatūra, °C	RME saturs, %	Esteru slāņa masa, g
Teorētisks aprēķins					
				80.00	100.34
				90.00	100.39
				100.00	100.43
Eksperimentālie dati					
60	2.0	3.2-3.5	60	93.2	94.7
180	2.0	3.2-3.5	60	93.7	95.3
60	2.0	4.0-4.5	60	94.1	96.1
180	2.0	4.0-4.5	60	94.8	95.8
60	2.0	5.0-6.0	60	95.3	95.3
180	2.0	5.0-6.0	60	95.8	94.5
60	2.0	7.0-8.0	60	96.1	95.1
180	2.0	7.0-8.0	60	96.4	94.9
60	0.5	4.0	60	85.2	95.6
180	0.5	4.0	60	88.5	96.3
60	1.0	4.0	60	93.0	94.5
180	1.0	4.0	60	93.4	94.7
60	1.3	4.0	60	94.9	96.3
180	1.3	4.0	60	95.3	94.8
60	2.5	4.0	60	95.5	94.7
180	2.5	4.0	60	95.7	94.9
60	4.0	4.0	60	96.2	94.3
180	4.0	4.0	60	94.4	96.7
60	2.0	4.0	30-40	94.6	95.4
180	2.0	4.0	30-40	95.3	94.3
60	2.0	4.0	50-60	95.3	95.8
180	2.0	4.0	50-60	95.6	95.1
60	2.0	4.0	70-80	96.3	94.9
180	2.0	4.0	70-80	96.5	94.3
60	0.7	4.0	60	95.6	95.1
180	0.7	4.0	60	95.8	95.7
60	1.6	4.0	60	95.7	96.0
180	1.6	4.0	60	96.0	96.1
60	1.9	4.0	60	95.9	95.0
180	1.9	4.0	60	96.0	95.2
60	2.2	4.0	60	96.1	95.9
180	2.2	4.0	60	96.2	96.0
60	3.0	4.0	60	95.0	93.7
180	3.0	4.0	60	95.1	93.2
60	5.0	4.0	60	94.7	93.8
180	5.0	4.0	60	94.9	93.8

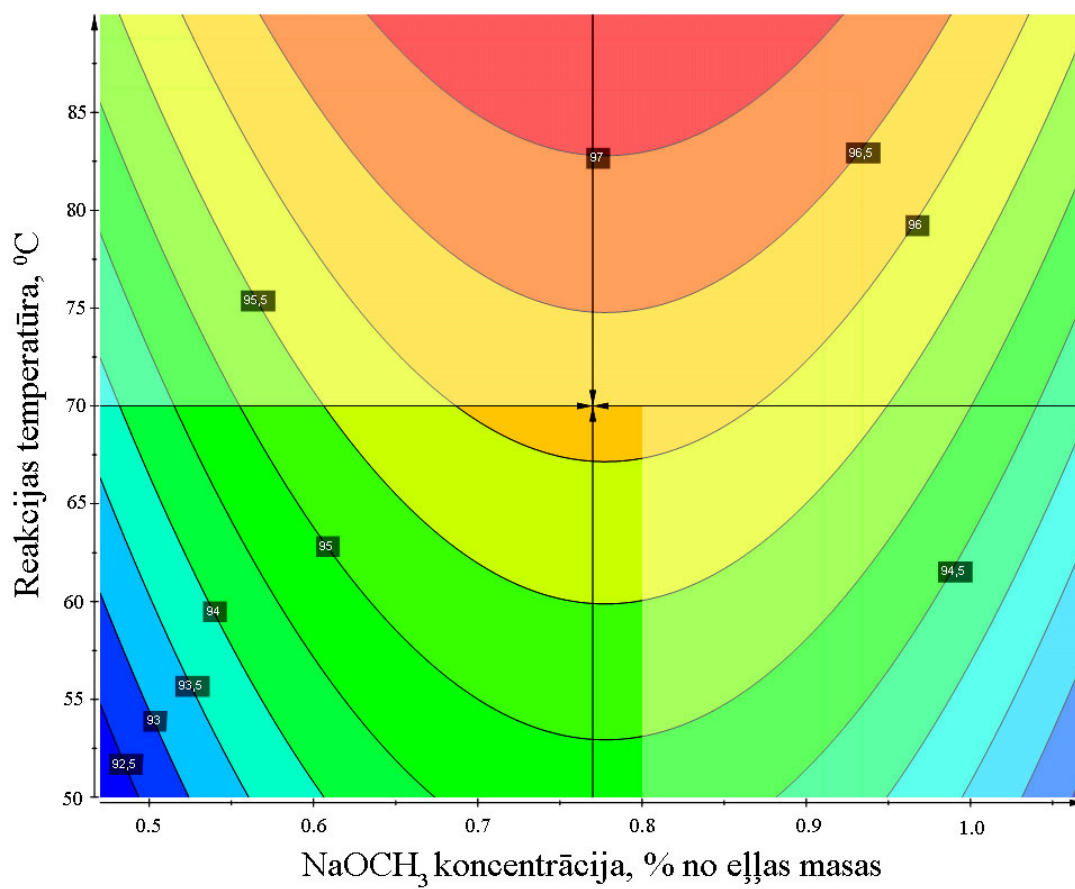
RME iegūšanas apstākļu pētīšanas eksperimentu plāns, RME saturs, esteru slāņa masa, un teorētiskie parametri 80-100% diapazonā

RME iznākuma noteikšanas laiks, min no reakcijas sākuma	NaOH koncentrācija, % no rapšu eļļas masas	Metanola un eļļas molārās attiecības	Reakcijas temperatūra, °C	RME saturs, %	Esteru slāņa masa, g
Aprēķinātie teorētiskie parametri					
				80.0	100.34
				90.0	100.39
				10.0	100.43
Eksperimentālie rezultāti					
60	0.9	3.2	60	86.4	96.0
180	0.9	3.2	60	89.6	97.1
60	0.9	3.5	60	89.0	95.4
180	0.9	3.5	60	90.2	97.5
60	0.9	4.0 – 6.0	60	96.4	96.1
180	0.9	4.0 – 6.0	60	95.4	96.8
60	0.2	4.0	60	84.1	97.4
180	0.2	4.0	60	91.3	95.4
60	0.3	4.0	60	88.3	96.3
180	0.3	4.0	60	93.5	97.0
60	0.5	4.0	60	94.2	96.3
180	0.5	4.0	60	94.8	95.5
60	0.6	4.0	60	95.7	95.9
180	0.6	4.0	60	96.3	96.0
60	0.5	4.0	30	82.6	96.8
180	0.5	4.0	30	87.9	95.1
60	0.5	4.0	40	84.5	96.9
180	0.5	4.0	40	91.7	95.2
60	0.5	4.0	50 - 80	93.8	95.6
180	0.5	4.0	50 - 80	95.4	95.4
60	0.9	4.0	60	95.8	95.2
180	0.9	4.0	60	96.0	95.7
60	1.2	4.0	60	95.8	96.0
180	1.2	4.0	60	96.1	95.7
60	1.5	4.0	60	96.4	96.2
180	1.5	4.0	60	96.2	95.7
60	1.8	4.0	60	95.5	94.3
180	1.8	4.0	60	96.3	94.4
60	2.1	4.0	60	96.0	94.2
180	2.1	4.0	60	95.3	94.5
60	2.5	4.0	60	95.8	93.8
180	2.5	4.0	60	95.4	93.2
60	3.0	4.0	60	95.8	93.3
180	3.0	4.0	60	95.8	93.2
60	4.0	4.0	60	95.1	93.6
180	4.0	4.0	60	94.1	93.2
60	5.0	4.0	60	95.6	92.3
180	5.0	4.0	60	94.8	92.4

4. pielikums

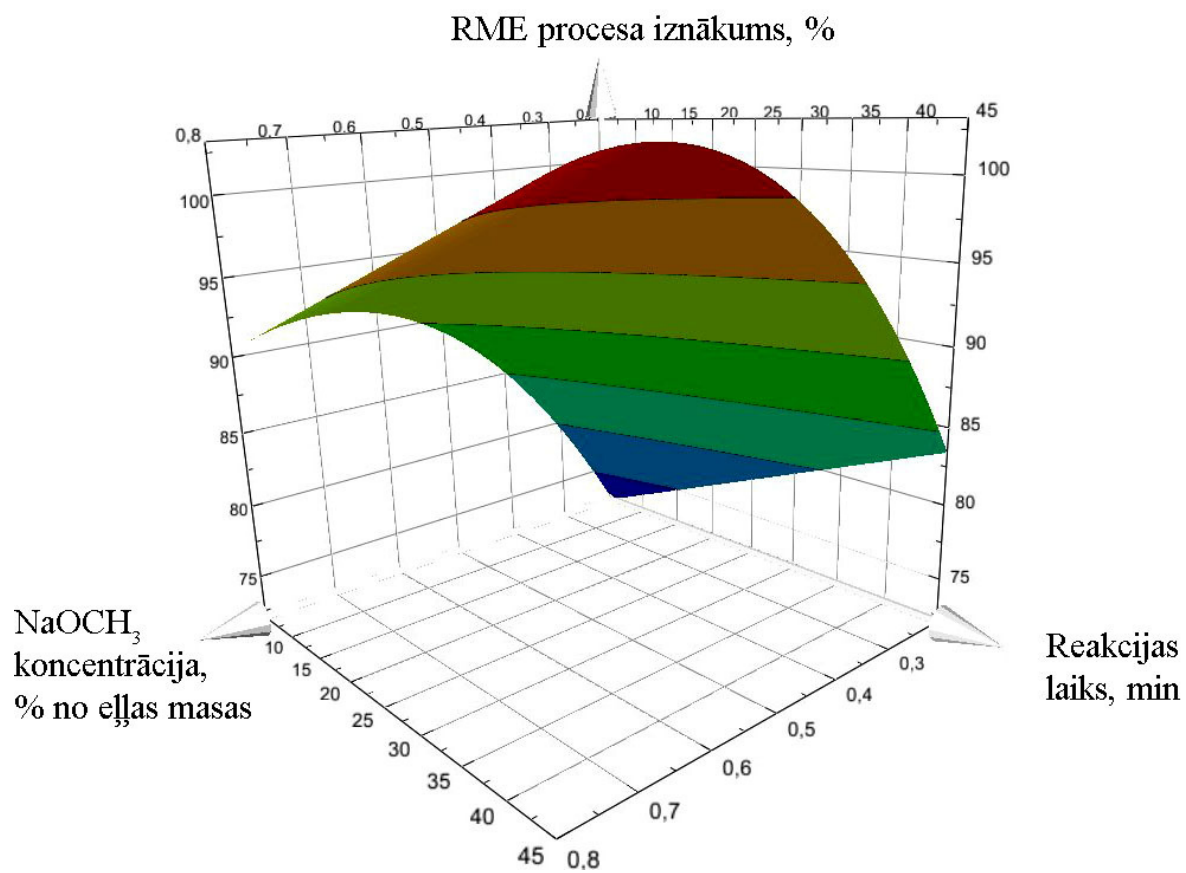
RME iegūšanas apstākļu pētīšanas eksperimentu plāns, RME saturs, esteru slāņa masa, un teorētiskie parametri 80-100% diapazonā

RME iznākuma noteikšanas laiks, min no reakcijas sākuma	NaOCH ₃ koncentrācija, masas % no eļļas	Metanola un eļļas molārās attiecības	Reakcijas temperatūra, °C	RME saturs, %	Esteru slāņa masa, g
Aprēķinātie teorētiskie parametri					
				80.00	100.34
				90.00	100.39
				100.00	100.43
Eksperimentālie rezultāti					
60	0.8	3.2	60	90.2	97.2
180	0.8	3.2	60	93.5	96.6
60	0.8	3.5	60	91.8	97.3
180	0.8	3.5	60	93.9	96.8
60	0.8	4.0	60	94.5	97.2
180	0.8	4.0	60	94.9	97.0
60	0.8	4.5 - 7.0	60	94.8	95.8
180	0.8	4.5 - 7.0	60	95.6	97.3
60	0.3	4.0	60	81.7	96.9
180	0.3	4.0	60	86.9	95.8
60	0.5	4.0	60	90.8	97.3
180	0.5	4.0	60	94.2	97.0
60	0.8	4.0	60	94.3	97.8
180	0.8	4.0	60	94.8	95.7
60	1.0	4.0	60	95.2	95.4
180	1.0	4.0	60	95.3	96.9
60	1.5	4.0	60	95.1	95.1
180	1.5	4.0	60	94.9	97.2
60	2.0	4.0	60	95.6	96.2
180	2.0	4.0	60	95.5	97.8
60	2.5	4.0	60	95.7	96.8
180	2.5	4.0	60	96.5	96.7
60	0.8	4.0	30	88.5	95.9
180	0.8	4.0	30	91.4	96.2
60	0.8	4.0	40	91.0	96.1
180	0.8	4.0	40	94.2	97.3
60	0.8	4.0	50	92.4	96.8
180	0.8	4.0	50	94.6	97.2
60	0.8	4.0	60	94.3	95.2
180	0.8	4.0	60	94.7	97.1
60	0.8	4.0	70 - 80	94.1	96.2
180	0.8	4.0	70 - 80	94.8	96.9
60	3.0	4.0	60	95.7	97.0
180	3.0	4.0	60	96.3	96.8
60	3.5	4.0	60	96.6	96.1
180	3.5	4.0	60	96.2	96.2
60	4.0	4.0	60	95.9	95.9
180	4.0	4.0	60	95.7	95.5
60	5.0	4.0	60	95.8	94.8
180	5.0	4.0	60	95.7	94.2
60	6.0	4.0	60	95.7	94.1
180	6.0	4.0	60	96.2	94.5
60	7.0	4.0	60	95.7	94.1
180	7.0	4.0	60	95.9	93.9

RME iegūšanas apstākļu (NaOCH_3 un ultraskaņa) optimuma punkts

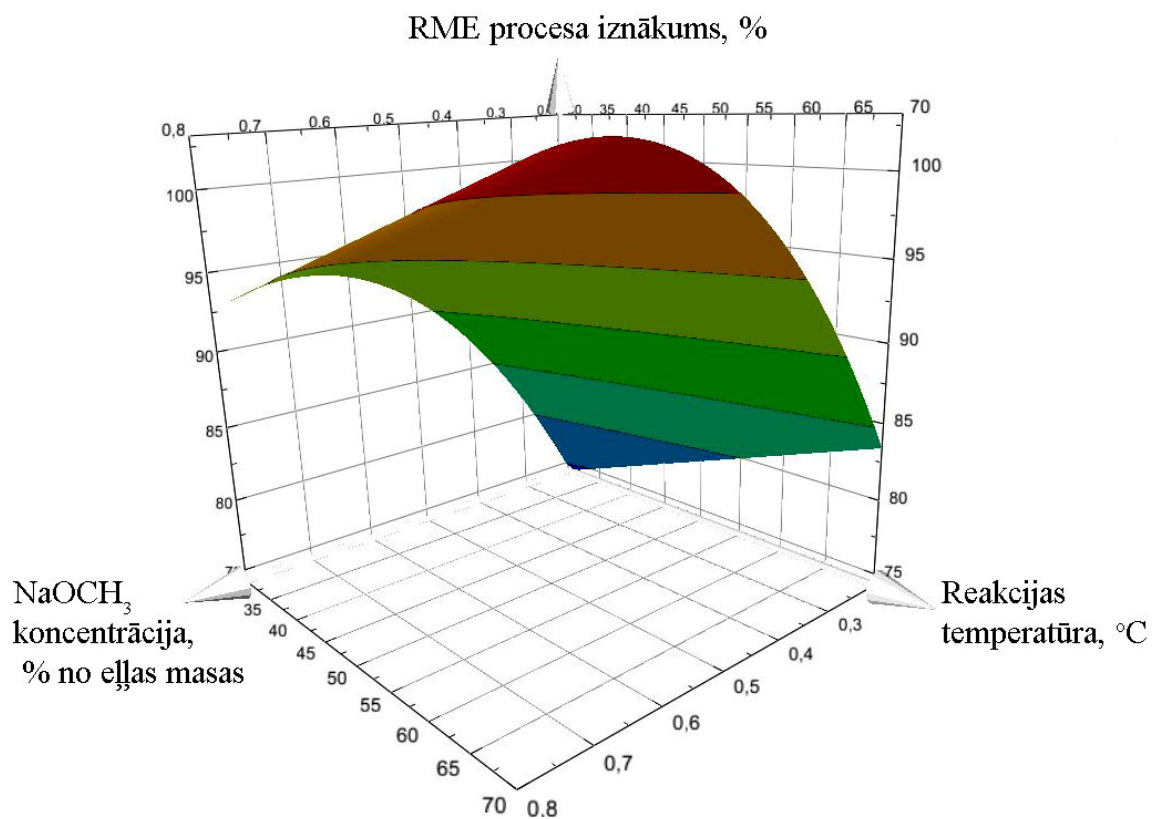
6. pielikums

RME procesa iznākuma atkarība no NaOCH_3 koncentrācijas un reakcijas laika, izmantojot 4.0 molus metanolu uz 1 molu eļļas pie reakcijas temperatūras $70\text{ }^\circ\text{C}$



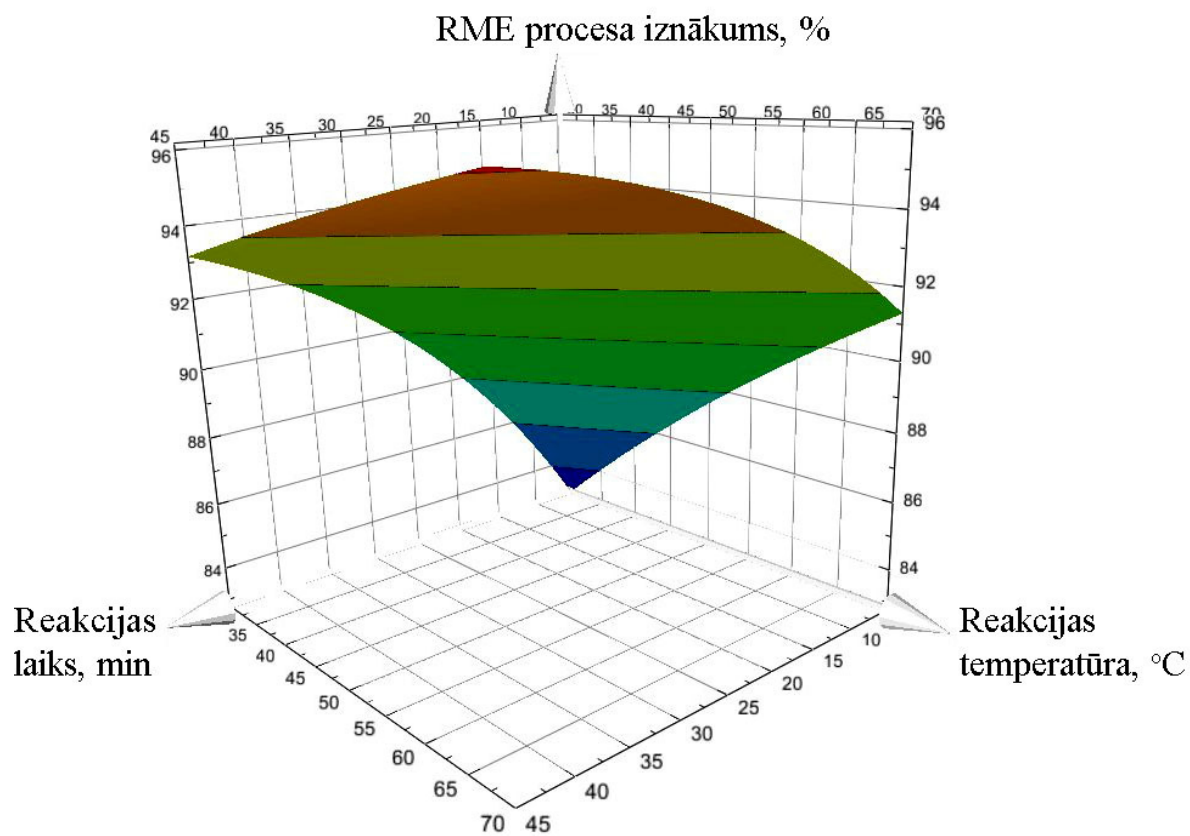
7. pielikums

RME procesa iznākuma atkarība no NaOCH_3 koncentrācijas un reakcijas temperatūras, izmantojot 4.0 molus metanolu uz 1 molu eļļas pie reakcijas laika 45 min.



8. pielikums

RME procesa iznākuma atkarība no reakcijas laika un temperatūras, izmantojot 4.0 molus metanolu uz 1 molu eļļas un 0.8% NaOCH₃ (no eļļas masas)



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 tetrahydrofurfurylesters. 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.Spalvis, 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 of fatty 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 saturs 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. Biodieļdegvielas 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.

Miļš 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.

Šis darbs izstrādāts ar sekojošu pētījumu programmu atbalstu:

- Valsts pētījumu programma Nr.1 „Inovācijas 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”.

