

Kristaps Māliņš, Valdis Kampars, Tatjana Rusakova, Jānis Brinks, Zane Šustere
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

RAPŠU EĻĻAS METILESTERU IEGŪŠANAS REAKCIJAS ĀTRUMU UN ESTERU SATURU IETEKMĒJOŠIE FAKTORI KĀLIJA HIDROKSĪDA KATALĪZES APSTĀKĻOS

Abstract

The factors affecting the rate of formation and the content of rapeseed oil methyl esters by using potassium hydroxide as catalyst

One of the most commonly used catalysts in the transesterification reaction for biodiesel production are NaOH and KOH. Potassium hydroxide is considerably costly than sodium hydroxide, but neutralizing alkali survival and soaps in raw biodiesel and raw glycerol with mineral acids can obtain valuable agriculture mineral fertilizers thereby developing waste-free technology in biodiesel producing process. It was researched, that RME (rapeseed oil methyl ester) concentration in rapeseed oil layer is directly proportional to RME yield in experimental conditions at time interval to 180 minutes. Coherence is described by equation $Y = 0.87206 \cdot C - 7.171$ ($r = 0.965$), where Y- RME yield, but C – RME content in oil layer. Increasing of molar ratio of methanol (from 3.2 to 8.0 moles against rapeseed oil), concentration of KOH (from 0.5 to 5.0 w% out of rapeseed oil) and reaction temperature (from 30 to 80 °C), increased speed of equilibrium entrance and yield of RME increased about 1.6, 2.8 and 8.1% accordingly. For implementation of batch processes, the preferred reaction temperature is 60 °C, the molar ratio of methanol is 4.0 moles and the KOH concentration is 1.5 - 2.0%. However, when using continuous processes, the reaction would be more efficient at a higher temperature with lower quantities of catalyst and methanol.

Atslēgas vārdi: biodīzelis, rapšu eļļas metilesteri, pāresterificēšana, kinētika, optimizācija

Ievads

Biodīzeļdegviela ir augstāko taukskābju alkilesteru maisījums, kurš iegūstama no jebkuras izejvielas, kuras sastāvā ietilpst augstākās taukskābes, reakcijā ar spirtiem, izmantojot katalizatora klātbūtni vai bezkatalizatoru tehnoloģiju. Pirms vairāk nekā 100 gadiem Rūdolfs Dīzelis ieteica augu eļļu lietot kā plaša pielietojuma iekšdedzes dīzeļdzinēju degvielu, tomēr plašu pielietojumu ieguva nevis augu eļļas, bet to metilesteri. Sākot ar 1980-tajiem gadiem, lai samazinātu kaitīgo siltumnīcas efekta gāzu emisiju un paplašinātu degvielu iegūšanas izejvielu bāzi, atvieglot naftas rezervju veidošanas politiku un samazinot ekonomiskos riskus (Ali, Hanna, 1994: 159) biodīzeļdegviela ir iekarojusi daudzu Pasaules valstu, kā arī Latvijas tirgu. Pieprasījums pēc tās katru gadu ievērojami pieaug un rodas jauni pētījumu virzieni, kas saistīti ar biodīzeļdegvielu procesu izpēti un iegūšanas tehnoloģiju optimizāciju. Biodīzeļdegvielu iegūšanā par reakcijas katalizatoriem parasti izmanto sārmu metālu hidroksīdus (Schwab et.al., 1987: 1374; Freedman et. al., 1986: 1376) vai to alkoholātus (Stavarache et.al., 2005: 370; Aksoy et. al., 1990: 602). No hidroksīdiem populārākie biodīzeļdegvielas ražošanas katalizatori ir NaOH vai KOH (Schuchardt et. al., 1998: 207; Helwani et. al., 2009: 1511; Kulkarni, Dalai, 2006: 2905; Felizardo et. al., 2006: 489). Sārmu

katalizatori reakcijā ar eļļā esošajām brīvajām taukskābēm var veidot lielu daudzumu ziepes, kuras negatīvi ietekmē pāresterificēšanas procesu un jēlbiodīzeļa efektīvu izdalīšanu un attīrīšanu (Furuta et. al., 2004: 722; Canakci, Gerpen, 2003: 949). Biodīzeļa un jēlglicerīna attīrīšana no ziepēm un sārma paliekām ir tehniski sarežģīta, darbietilpīga un sadārdzina gala produkta izmaksas (Demirbas, 2002: 2352; Demirbas, 2003: 2103). Kālija hidroksīds ir ievērojami dārgāks par nātrija hidroksīdu, bet neitralizējot ar minerālskābēm jēlbiodīzelī un jēlglicerīnā esošās sārma paliekas un ziepes var iegūt vērtīgus lauksaimniecības minerālmēslus, veicinot bezatkritumu tehnoloģiju attīstību. Lai noskaidrotu kālija hidroksīda un metanola koncentrācijas, kā arī temperatūras un reakcijas laika ietekmi uz RME (rapšu eļļas metilesteru) iegūšanas procesa norisi par izejvielu izmantojot Latvijā ražotu rapšu eļļu veiktas eksperimentu virknes par pamatu izmantojot rūpnieciskajiem procesiem (Tomasevic, Siler-Marinkovic, 2003: 3; Rao et. al., 2007: 66; Reefat et. al., 2008: 78; Phan, Phan, 2008: 3492; Allawzi, Kandah, 2008: 762; Dorado et. al., 2004: 1459; Encinar et. al., 2005: 5495) raksturīgus apstākļus un tad mainot KOH (0.5 – 5.0 masas % no eļļas), metanola (3.2 – 8.0 moli pret 1 molu eļļas) koncentrācijas un reakcijas temperatūru (30 - 80°C) ar reakcijas laiku no 2 līdz 180 minūtēm.

Eksperimentālā daļa

Biodīzeļdegvielas iegūšanas procesu realizējām ar rafinētu rapšu eļļu. Lai noskaidrotu temperatūras, KOH koncentrācijas un metanola molārās attiecības ietekmi uz rapšu eļļas metilestera iegūšanas procesu, tika sastādīts eksperimentu plāns atbilstoši 1. tabulai. Eksperimentālajā darbā tika izmantota mainīgo faktoru ietekmes pētīšanas metodika, kura līdzīga publicētajai (Komers et. al., 2002: 734).

Eksperimentu virknes katrs eksperimentālais paraugs tika iegūts, to ik pēc plānotā laika (skatīt 1. tabulu) izsūcot (5 ml) no reakcijas masas ar speciālu tam paredzētu vienreiz lietojamu polietilēna pipeti. Visu eksperimentu virkņu reakcijas masu maisīšanas ātrums tika saglabāts konstants ($1200 \text{ apg} \cdot \text{min}^{-1}$). Katra eksperimentālā parauga noņemšanas laiks tika mērīts ar hronometru un tā atskaite tika uzsākta, kad reakcijas masai tika pievienots viss nepieciešamais KOH šķīdums metanolā. Laika kļūda nepārsniedz 5 sekundes, bet maksimālā temperatūras svārstība $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ (izmantots termoregulators ar precizitāti $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$). Pēc parauga noņemšanas to spēcīgi saskalina ar 30 ml destilēta ūdens, kurā izšķīdināta sālsskābe tādā koncentrācijā, lai neitralizētu sārma paliekas līdz neitrālai videi. Šādi tiek nodrošināta pāresterificēšanās reakcijas apstādināšana. Pēc neitralizēšanas emulsiju ievieto uz 10 min termostatā ($60 \text{ }^\circ\text{C}$), lai nostādinātos slāņi. Kad emulsija nostādinājusies, nodala augšējo eļļas slāni, tad no tā 10 minūšu laikā atdestilē ūdens un metanola paliekas ar rotācijas ietvaicētāju 900 Pa spiedienā 90

°C temperatūrā. RME iznākuma noteikšanai tika realizēti atsevišķi eksperimenti, saglabājot nemainīgus visus reakcijas apstākļus, bet palielinot rapšu eļļas daudzumu līdz 100 g (reakcija veikta 250 ml apaļkolbā). Pēc attīrīšanas tika noteikts RME saturs un biodīzeļa slāņa masa. RME saturu noteica ar kompānijas *Thermo Electron Company* infrasarkanā spektrometu Nicolet 5700 FT-IR ar daudzkārtējās atstarošanas palīgierīci *Smart multi bounce HATR*. Lai izstrādātu kontroles metodi kvantitatīvai RME noteikšanai rapšu eļļas un RME maisījumos, tika lietota TQ Analyst programmatūra. Tika pagatavoti kalibrēšanas maisījumi ar RME saturu no 30 līdz 100% (m/m%). Lai noteiktu RME procentuālo daudzumu rapšu eļļas un RME maisījumos, izmanto Bēra likuma algoritmu un spektrālo joslu pie 6968,6 nm ar bāzes līniju starp punktiem 6816,6 un 7107,3 nm līdzīgi kā publicētajos darbos (Schuttlefield, Grassian, 2008: 2780; Siatis et. al., 2006: 55).

Rezultāti un to iztirzājums

Izpētot pāresterificēšanas reakcijas kinētiku un mainīgo faktoru ietekmi uz biodīzeļdegvielas procesu iespējams iegūt maksimālu produkta iznākumu ar minimālu izejvielu, laika un energoresursu patēriņu (Meher et al., 2006: 1395). Lai izpētītu rapšu eļļas pāresterificēšanas procesu kā mainīgie faktori tika izvēlēti NaOCH₃ koncentrācija, metanola molārā attiecība pret eļļu, reakcijas temperatūra un laiks. Par reakcijas norises kontroles parametru tika izvēlēts RME saturs eļļas slānī pēc reakcijas blakusproduktu un citu piemaisījumu atdalīšanas (Komers et. al., 2002: 736).

Lai noskaidrotu, vai RME saturs eļļas slānī adekvāti reprezentē reakcijas norisi, tika veikta RME iznākuma noteikšanas rezultātu analīze. Tā kā eļļas slāņa masas precīza noteikšana ir ļoti darbietilpīgs, sarežģīts un potenciāli kļūdas radošs process, tad ļoti svarīgi bija noskaidrot, vai reakcijas norisi laika intervālā līdz 180 minūtēm nevar raksturot, nosakot tikai RME saturu eļļas slānī, ko ātri var izdarīt ar izstrādātās FTIR metodes palīdzību. 1. tabulā apkopoti dati par teorētiski aprēķināto un eksperimentāli divos izvēlētajos punktos (ar reakcijas laiku 60 un 180 min) noteikto RME saturu eļļas slānī un šī slāņa masu (skatīt 1. tabulu). Aprēķinos izmantotā rapšu eļļas vidējā mola masa tika noteikta eksperimentāli pēc pārziepjošanas skaitļa ņemot vērā rapšu eļļas trīs taukskābju un vienu glicerīna molekulas daļu triglicerīdā. Aprēķinātā molmasa sastādīja 932.0 g/mol un tā ir līdzīga publicētajai (Singh et al., 2006: 598).

1. tabula

Reakcijas apstākļi, RME saturs un eļļas slāņa masa, un teorētiskie parametri 80 - 100% diapazonā

REE iznākuma noteikšanas laiks, min no reakcijas sākuma	KOH koncentrācija % no rapšu eļļas masas	Metanola molārā attiecība pret eļļu	Reakcijas temperatūru, °C	Estera saturs, % 60 un 180 minūtēs	Biodīzeļa slāņa masa, g 60 un 180 minūtēs
Teorētisks aprēķins					
				80.00	100.34
				90.00	100.39
				100.00	100.43
Eksperimentālie dati					
60	2,0	3,2 - 3,5	60	93,20	94,7
180	2,0	3,2 - 3,5	60	93,70	95,3
60	2,0	4,0 - 4,5	60	94,10	96,1
180	2,0	4,0 - 4,5	60	94,80	95,8
60	2,0	5,0 - 6,0	60	95,30	95,3
180	2,0	5,0 - 6,0	60	95,80	94,5
60	2,0	7,0 - 8,0	60	96,10	95,1
180	2,0	7,0 - 8,0	60	96,40	94,9
60	0,5	4,0	60	85,20	95,6
180	0,5	4,0	60	88,50	96,3
60	1,0	4,0	60	92,00	94,5
180	1,0	4,0	60	93,40	94,7
60	1,5 - 2,0	4,0	60	94,90	96,3
180	1,5 - 2,0	4,0	60	95,30	94,8
60	2,5 - 3,0	4,0	60	95,50	95,7
180	2,5 - 3,0	4,0	60	95,70	94,9
60	4,0 - 5,0	4,0	60	96,20	94,3
180	4,0 - 5,0	4,0	60	94,40	96,7
60	2,0	4,0	30 - 40	94,60	95,4
180	2,0	4,0	30 - 40	95,30	94,3
60	2,0	4,0	50 - 60	95,30	95,8
180	2,0	4,0	50 - 60	95,60	95,1
60	2,0	4,0	70 - 80	96,30	94,9
180	2,0	4,0	70 - 80	96,50	94,3

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

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

kur

kur

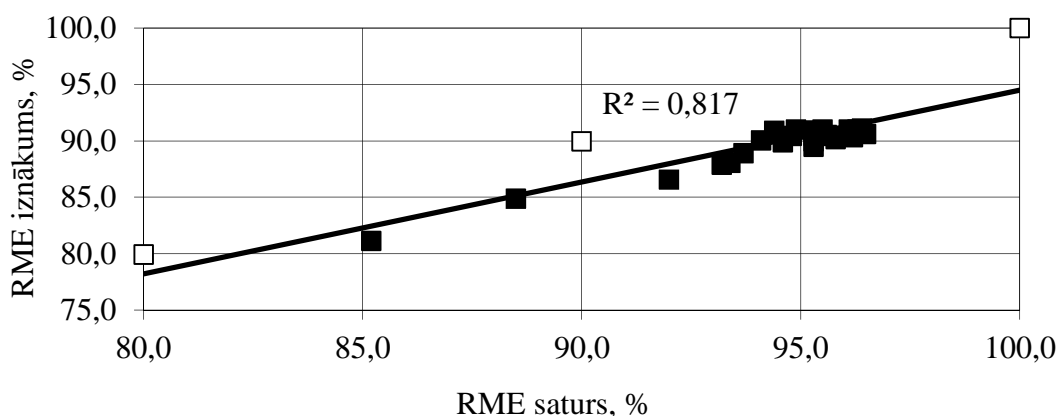
Y - RME iznākums, %;

M - eļļas slāņa masa, g;

C - RME saturs biodīzeļa slānī, %;

Y_{teor} - Rapšu eļļas konversijas pakāpe par biodīzeli.

Kā liecina 1. attēls, eksistē lineāra korelācija ($r = 0,965$) starp RME iznākumu un RME saturu eļļas slānī, pie kam eksperimentālie punkti novietojas zem līnijas, ko veido trīs teorētiski aprēķinātie 100% iznākuma punkti pie 80, 90 un 100% lielas rapšu eļļas konversijas.



□ - teorētiskie dati / theoretical data; ■ - eksperimentālie dati / experimental data

1. attēls. RME iznākuma un RME saturs eļļas slānī kopsakars

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

$$Y = 0.87206 \cdot C - 7.171, \quad (2)$$

kur

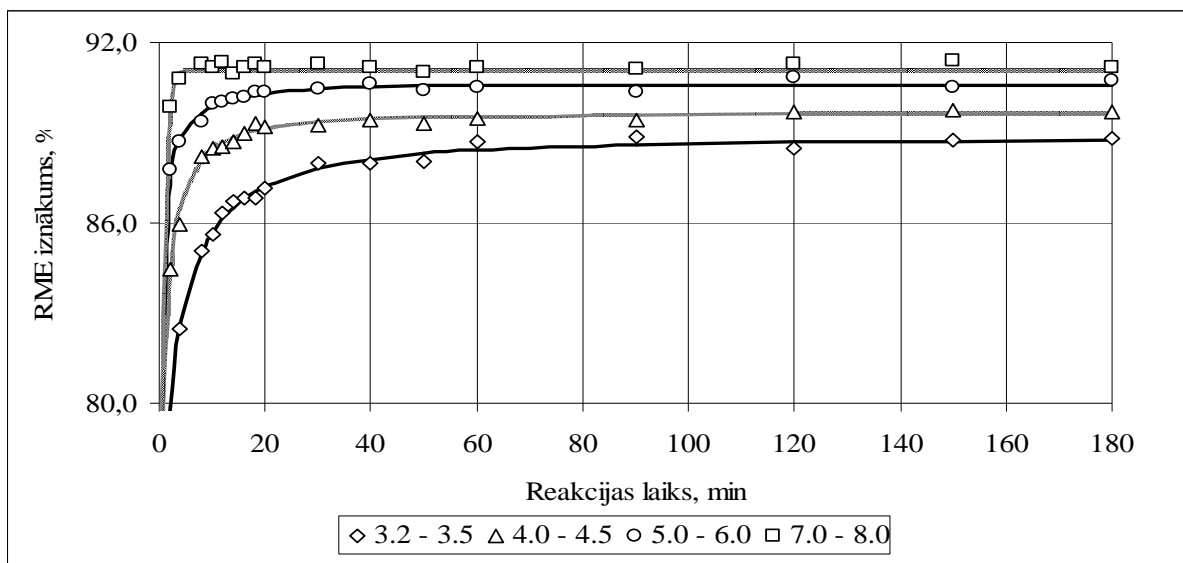
C - RME saturs biodīzeļa slānī, %;

Y – RME iznākums, %.

kas ļauj no eksperimentāli noteiktajām C vērtībām izrēķināt Y vērtības. Izmantojot šo vienādojumu var aprēķināt, ka rapšu eļļas 80 - 100% konversijas apgabalā RME saturs slānī ir augstāks par RME iznākumu un šī starpība nepārsniedz 5,18%, kas praktiski neizmaina ar C vērtību palīdzību iegūto kinētisko likņu formu. Aprēķinos tika izmantota Gausa mazāko kvadrātu metode un aproksimācijas ticamību raksturo Pīrsona korelācijas koeficients ($r = 0.965$).

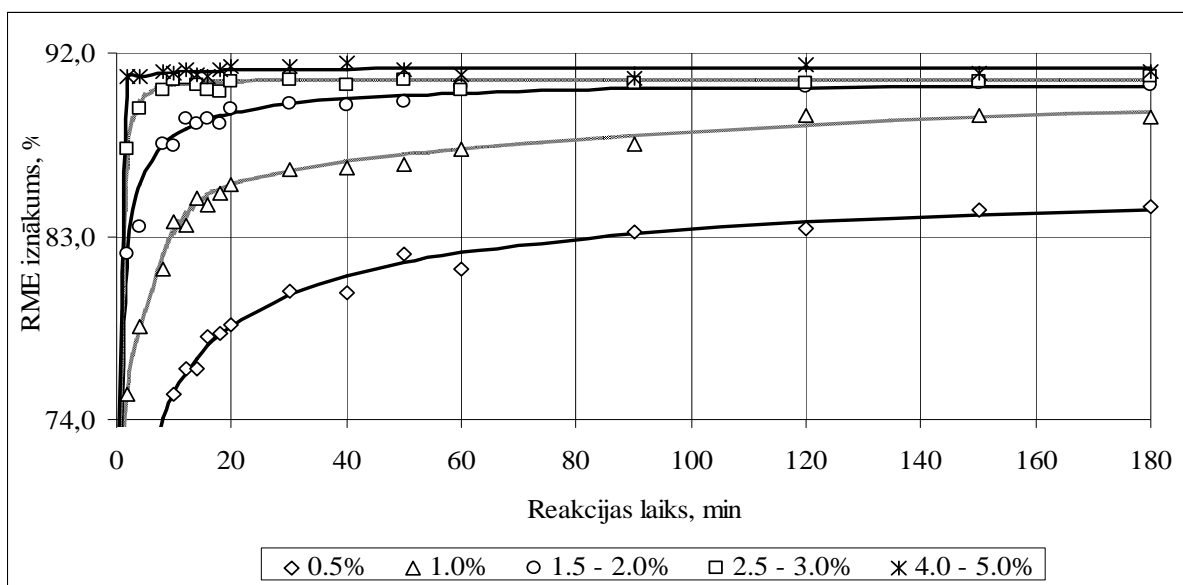
2. attēls ataino metanola molārās attiecības ietekmi laikā uz rapšu eļļas pāresterificēšanās reakcijas procesu, 60 °C temperatūrā ar KOH koncentrāciju 2.0% no eļļas

masas. Dotajos apstākļos ņemot 3.2 - 3.5 molus metanola pret 1 molu eļļas 2 minūšu laikā RME iznākums attiecīgi sasniedz ~79.2%, bet robežās no 60 līdz 180min palielinās līdz ~88.8 un ~89.7%. Ņemot 4.0 - 4.5, 5.0 - 6.0 un 7.0 – 8.0 molus metanola pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau 2 minūšu laikā tiek sasniegts attiecīgi ~84.5, ~87.7 un ~89.8% augsts biodīzeļa iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājas attiecīgi ~40, ~20 un ~8 minūtēs sasniedzot RME iznākumu ~89.3 - 89.9, ~90.4 - 90.8 un ~91.0 - 91.4 %.



2. att. Metanola molārās attiecības ietekme uz RME iegūšanas procesu

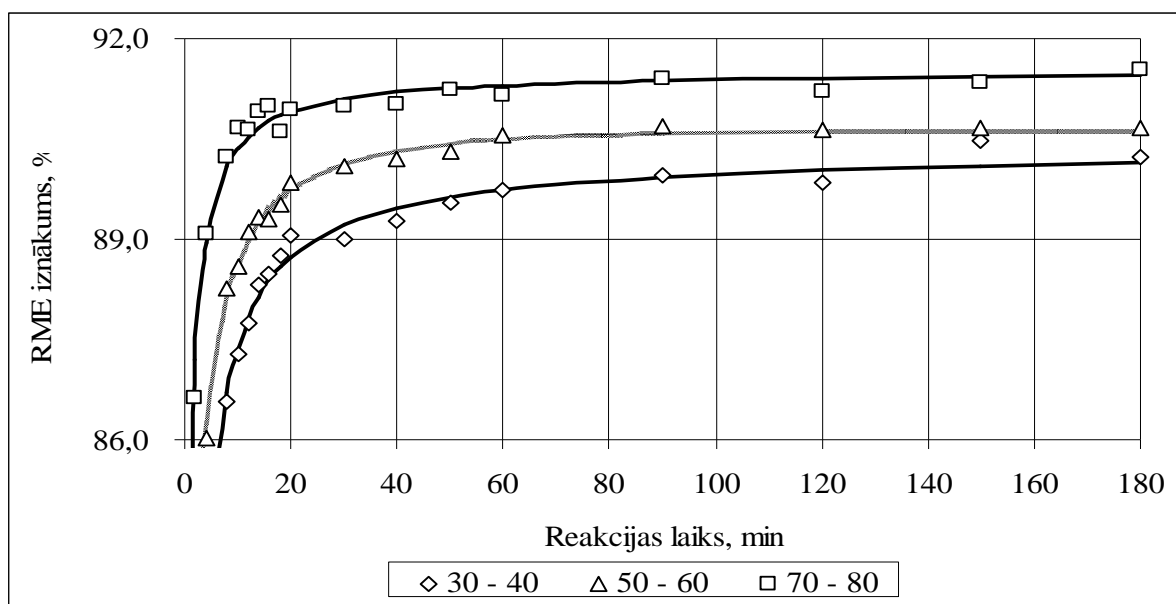
3. attēls ataino katalizatora (KOH) koncentrāciju ietekmi laikā uz rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu, 60 °C temperatūrā ar 4.0 moliem metanola pret molu eļļas. Ņemot 0.5 un 1.0% KOH no eļļas masas 2 minūšu laikā RME iznākums attiecīgi sasniedz ~65.1 un ~75.2%, bet robežās no 60 līdz 180 min palielinās līdz ~84.4 un ~89.0%. Palielinot KOH koncentrāciju līdz 1.5 – 2.0, 2.5 – 3.0 un 4.0 – 5.0% pāresterificēšanās reakcija noris strauji un jau 2 minūšu laikā tiek sasniegts attiecīgi ~82.1, 87.3 un 90.8% augsts biodīzeļa iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājas attiecīgi ~60, 10 un 2 minūtēs, sasniedzot RME iznākumu ~90.3 - 90.5, 90.5 - 90.8 un 90.8 - 91.5%.



3. attēls. KOH koncentrācijas ietekme uz RME iegūšanas procesu

4. attēls ataino temperatūras ietekmi laikā uz rapšu eļļas pāresterificēšanās procesu, izmantojot KOH koncentrāciju 2.0% no eļļas masas un 4.0 molus metanola pret molu eļļas. Reakciju veicot 30 – 40, 50 - 60 un 70 – 80 °C 2 minūšu laikā RME iznākums attiecīgi sasniedz ~79.1 ~84.2 un ~86.6%. Reakcijas līdzsvars iestājas attiecīgi ~30, 14 un 8 minūtēs, sasniedzot RME iznākumu ~89.3 - 89.9, ~89.4 - 90.7 un ~90.2 - 91.5 %.

Mūsu iegūtie rezultāti, novērojumi un līdzsvara iestāšanās laiki pāresterificēšanās reakcijā līdz 180 min ir līdzīgi publikācijās norādītajiem (Alamu et. al., 2007: 7; Diwani et. al., 2009: 222; Dias et. al., 2008: 3574; Rashid et. al., 2009: 1160; Darnoko, Cheryan, 2000: 1265), bet RME iznākumi atšķiras par $\pm 1 - 7\%$, kas varētu būt izskaidrojams ar RME izdalīšanas, attīrīšanas, analīžu metožu un matemātiskās apstrādes īpatnībām.



4. attēls. Temperatūras ietekme uz RME iegūšanas procesu

Secinājumi

1. Eksperimenta apstākļos laika intervālā līdz 180 min RME koncentrācija eļļas slānī ir tieši proporcionāla RME iznākumam. Sakarību raksturo vienādojums $Y = 0.87206 \cdot C - 7.171$ ($R=0.965$), kur Y- RME iznākums, bet C – RME saturs eļļas slānī. Pāresterificēšanas reakcijas norisi eksperimenta apstākļos kļūdu robežās pareizi var raksturot ar RME koncentrāciju eļļas slānī, neveicot šī slāņa masas noteikšanu.
2. Palielinot metanola molāro attiecību pret rapšu eļļu no 3.2 līdz 8.0 moliem, palielinās līdzsvara iestāšanās ātrums un RME iznākums pieaug par 2.8%.
3. Palielinot KOH koncentrāciju no 0.5 līdz 5.0 masas % no rapšu eļļas, palielinās līdzsvara iestāšanās ātrums un RME iznākums pieaug par 8.1%.
4. Palielinot reakcijas temperatūru no 30 līdz 80 °C palielinās līdzsvara iestāšanās ātrums un RME iznākums pieaug par 1.6%.
5. Periodisku procesu realizācijai ieteicamā reakcijas temperatūra ir 60 °C, metanola molārā attiecība pret eļļu 4.0 moli un KOH koncentrāciju 1.5 – 2.0%. Izmantojot nepārtrauktus procesus reakciju efektīvi varētu realizēt augstākā temperatūrā ar zemākiem katalizatora un metanola daudzumiem.

Bibliogrāfija

1. Aksoy, H. A., Becerik, I., Karaosmanoglu, F., Yamaz, H. C., Civelekoglu, H. (1990) Utilization Prospects of Turkish raisin seed oil as an alternative engine fuel. *Fuel*, Vol.69: 600–603.
2. Alamu, O. J., Waheed, M. A., Jekayinfa, S. O., Akintola, T. A. (2007) Optimal transesterification duration for biodiesel production from Nigerian palm kernel oil. *Agri. Eng. Int. CIGR J.*, Vol.9: 1–11.
3. Ali, Y., Hanna, M. A. (1994) Alternative diesel fuels from vegetable oils. *Bioresour. Technol.*, Vol.50(2): 153–163.
4. Allawzi, M., Kandah, M. I. (2008) Parametric study of biodiesel production from used soybean oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol.110(8): 760–767.
5. Canakci, M., Gerpen, J. V. (2003) A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. *Trans. ASAE*, Vol.46: 945–955.
6. Darnokol, D., Cheryan, M. (2000) Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.77: 1263–1267.
7. Demirbas, A. (2002) Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conv. Mgmt.*, Vol.43: 2349–2356.
8. Demirbas, A. (2003) Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conv. Mgmt.*, Vol.44(13): 2093–2109.
9. Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F. (2008) Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, Vol.87: 3572–3578.
10. Diwani, E. G., Attia, N. K., Hawash, S. I. (2009) Development and evaluation of biodiesel fuel and by-products from jatropha oil. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, Vol.6: 219–224.
11. Dorado, M. P., Ballesteros, E., Mittelbach, M., Lopez, F. J. (2004) Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. *Energy Fuels*, Vol.18: 1457–1462.
12. Encinar, J. M., Gonzalez, J. F., Rodriguez-Reinares, A. (2005) Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.44: 5491–5499.
13. Felizardo, P., Neiva, M. J., Raposo, I., Mendes, J. F., Berkemeier, R., Bordado, J. M. (2006) Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manage.*, Vol.26: 487–494.
14. Freedman, B., Butterfield, R. O., Pryde, E. H. (1986) Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.63(10): 1375–1380.
15. Furuta, S., Matsuhashi, H., Arata, K., (2004) Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catal. Commun.*, Vol. 5: 721–723.
16. Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Fernando, W. J. N., Kim, J. (2009) Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. *Fuel Process. Technol.*, Vol.90: 1502–1514.
17. Komers, K., Skopal, F., Stloukal, R., Machek, J. (2002) Kinetics and mechanism of the KOH – catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol.104: 728–737.
18. Kulkarni, M. G., Dalai, A. K. (2006) Waste cooking oil - an economical source for biodiesel: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.45: 2901–2913.
19. Meher, L. C., Dharmagadda, V. S. S., Naik, S. N. (2006) Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. *Bioresour. Technol.*, Vol.97: 1392–1397.

20. Phan, A. N, Phan, T. M. (2008) Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*, Vol.87: 3490–3496.
21. Rao, G. L. N., Sampath, S., Rajagopal, K. (2007) 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.*, Vol.4(2): 64–70.
22. Rashid, U., Anwar, F., Knothe, G. (2009) Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. *Fuel Process. Technol.* Vol.90: 1157–1163.
23. Reefat, A. A., Attia, N. K., Sibak, H. A., Sheltawy, E. S. T., Diwani, E. G. I. (2008) Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, Vol.5(1): 75–82.
24. Schuchardt, U., Serchelia, R., Vargas, R. M. (1998) Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol.9: 199–210.
25. Schuttlefield, J. D., Grassian, V. H. (2008) ATR-FTIR Spectroscopy in the undergraduate chemistry laboratory part I: fundamentals and examples. *J. Chem. Educ.*, Vol.85(2): 279–281.
26. Schwab, A. W., Bagby, M. O., Freedman, B. (1987) Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel*, Vol.66: 1372–1378.
27. Siatis, N. G., Kimbaris, A. C., Pappas, C. S., Tarantilis, P. A., Polissiou, M. G. (2006) Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.83(1): 53–57.
28. Singh, A., He, B., Thompson, J., Gerpen, V. J. (2006) Process optimization of biodiesel production using different alkaline catalysts. *Appl. Eng. Agric.*, Vol.22(4): 597–600.
29. Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., Maed, Y. (2005) Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. *Ultrason. Sonochem.*, Vol.12: 367–372.
30. Tomasevic, A. V, Siler-Marinkovic, S.S. (2003) Methanolysis of used frying oil. *Fuel Process. Technol.*, Vol.81: 1–6.