

## Новый подход к синтезу эфиров жирных кислот из растительного масла линолевого типа

С.М. КОСОЛАПОВА, М.С. СМАЛЬ, В.А. РУДКО ✉, И.Н. ПЯГАЙ  
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия  
✉ rva1993@mail.ru

**Ссылка для цитирования оригинальной статьи:** Kosolapova, S.M.; Smal, M.S.; Rudko, V.A.; Pyagay, I.N. A New Approach for Synthesizing Fatty Acid Esters from Linoleic-Type Vegetable Oil. *Processes* 2023, 11, 1534. <https://doi.org/10.3390/pr11051534>

**Аннотация:** Страны всего мира признают многочисленные социальные, экономические и экологические преимущества продвижения жидкого биотоплива. Они инвестируют в его развитие, вводят налоговые льготы на его производство и тарифы регулирования производства. В большинстве исследований процесс синтеза эфиров жирных кислот занимает длительное время от 1 до 8 ч. В данной работе синтез эфиров жирных кислот проводился в диапазоне объемных соотношений этанола и масла линолевого типа с целью повышения кинетики процесса. Основные параметры синтеза изучали с использованием реакторов с магнитным перемешиванием в параллельной реакторной системе Н.Е.Л. Синтез проводили в присутствии гомогенного щелочного катализатора. Объемное соотношение этанола и масла поддерживалось на уровне 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 и 5:1. Количество катализатора, добавляемого в реакционную смесь, составляло от 0,25 до 2,5 % к массе реакционного спирта. Сухость этанола варьировалась от 91 до 99 %. Были установлены эффективные условия процесса, позволяющие сократить время реакции с 2,5 ч до 5 мин при сохранении высокой степени конверсии. Полученные в ходе исследования результаты свидетельствуют о возможности использования реактора непрерывного действия для получения эфиров жирных кислот из линолевого сырья, содержащего до 16 % свободных жирных кислот. Это также означает возможность использования биотопливного сырья второго поколения.

**Ключевые слова:** эфиры жирных кислот; рапсовое масло; этанол; гомогенный катализ; переэтерификация; биотопливо.

## A New Approach for Synthesizing Fatty Acid Esters from Linoleic-Type Vegetable Oil

Sofia M. KOSOLAPOVA, Makar S. SMAL, Viacheslav A. RUDKO ✉ and Igor N. PYAGAY  
Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia  
✉ rva1993@mail.ru

**Abstract:** Countries around the world recognize the numerous social, economic and environmental advantages of promoting liquid biofuels. They invest in its development and introduce tax incentives for its manufacture and tariffs of production regulation. In most studies, the process of synthesizing fatty acid esters takes a long time from 1 to 8 h. In this work, the synthesis of fatty acid esters was carried out in the range of volumetric ratios of ethanol to linoleic type oil in order to increase the kinetics of the process. The main parameters of the synthesis were studied by use of magnetic stirred tank reactors in a parallel reactor system, H.E.L. The synthesis was carried out in the presence of a homogeneous alkaline catalyst. The volumetric ratio of ethanol to oil was maintained at 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 and 5:1. The amount of catalyst added to the reaction mixture ranged from 0.25 to 2.5% by the weight of the reaction alcohol. The dryness of ethanol varied from 91 to 99%. Effective process conditions have been established to reduce the reaction time from 2.5 h to 5 min while maintaining a high degree of conversion. The results obtained during the study suggest the possibility of using a continuous reactor to produce fatty acid esters from linoleic raw materials containing up to 16% of free fatty acids. This also means the possibility of using second generation biofuel feedstock.

**Keywords:** biofuels; rapeseed oil; ethanol; homogeneous catalysis; transesterification; fatty acid esters.

\* Перевод подготовлен для повышения интереса русскоязычной аудитории к данной статье.

© 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

© Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II (перевод), 2024.

## 1. Введение

В связи с сокращением запасов сырой нефти и вредным воздействием токсичных выбросов традиционного дизельного топлива на окружающую среду, в последние несколько лет биодизель приобрел большое значение как экологически чистый, устойчивый и возобновляемый источник энергии [1-3]. Согласно прогнозу Обзора энергетических перспектив, ожидается, что к 2030 году смесь 30 % биодизеля с петродизелем (B30) будет продвигаться в качестве альтернативы петродизелю [4, 5]. По оценкам мирового сообщества, биодизель составляет 70 % транспортного топлива, которое будет востребовано к 2040 году [6, 7].

Поскольку биодизель производится из натуральных компонентов – растительного масла, животного жира или отработанного масла, он является биоразлагаемым и возобновляемым. Несмотря на то, что биодизель имеет ряд преимуществ перед традиционным дизельным топливом, до сих пор необходимо решить множество технических и экономических проблем [8-11]. Среди них – снижение стоимости дизельного топлива, получаемого из нефти, выбор подходящих катализаторов и разработка технологии экономичного и эффективного синтеза биодизеля.

Поскольку 60-80 % стоимости биодизеля приходится на его сырье, наиболее сложной задачей является выбор недорогого сырья из широкого спектра доступных источников [4, 12, 13]. Условно выделяют три поколения сырья для биодизеля. Сырьем первого поколения являются масличные культуры. Изначально это сырье рассматривалось как перспективный вариант сокращения добычи и использования традиционных видов топлива. Однако возникли опасения по поводу использования продовольственных культур в качестве сырья и их влияния на пахотные земли, биоразнообразии и глобальные потребности в продовольствии [14-17].

Биотопливо второго поколения производится из непищевой лигноцеллюлозной или древесной биомассы, а также из сельскохозяйственных отходов. Это сырье выращивается на неплодородных землях или на пахотных землях, но является побочным продуктом основной культуры и не используется непосредственно для производства продуктов питания [18]. Например, в качестве сырья второго поколения могут выступать солома, целлюлоза, многолетние травы, желтый жир и твердые бытовые отходы. Преимуществом сырья второго поколения является увеличение безотходного производства и использование не востребуемых в промышленности ресурсов. Тем не менее, остаются некоторые ограничения, связанные с экономической эффективностью, поскольку существуют проблемы с расширением производства до коммерческого уровня [14].

Сырьем для биотоплива третьего поколения служит биомасса микро- и макроводорослей, выращиваемых в прудах или водоемах на суше или в море. Преимуществами этого вида сырья являются высокая урожайность при минимальном воздействии на ресурсы пресной воды и возможность производства в морской или сточной воде. С другой стороны, их производство требует большого количества энергии и удобрений. Кроме того, получаемое топливо имеет более короткий срок хранения, чем другие виды биотоплива, и уступает по низкотемпературным свойствам [14].

Исходя из представленных преимуществ и недостатков, наибольшее практическое применение в мире по-прежнему находит сырье первого поколения. Среди стран ЕС, Северной и Южной Америки наиболее популярными масличными культурами стали соя и рапс. В Юго-Восточной Азии это плоды и семена масличной пальмы. Основным источником производства биодизеля в мире является рапсовое масло (53 % от всего сырья для производства биодизеля) [19].

В Российской Федерации рапс является одной из наиболее перспективных масличных культур для производства биодизеля. По данным исследования НеоАналитика за 2021 год, производство рапсового масла в России составило 701,4 тыс. тонн и увеличилось за год на 11,8 %. При этом объем внутреннего потребления рапсового масла в России остается небольшим и составляет всего 1,34 % от общего объема рынка (более 50 % занимает подсолнечное масло). Большая часть рапсового масла, произведенного в России (более 85 %), экспортируется.

Исходя из этой информации, можно сделать вывод, что использование рапсового масла в качестве сырья для биодизеля является более целесообразным для российского рынка.

В зависимости от выбора сырья, содержащего избыток свободных жирных кислот или их триглицеридов, одна из двух реакций будет наиболее эффективной для получения ЭЖК – кислотная этерификация для ФФА и основная переэтерификация для триглицеридов (рис. 1 и 2). Выбор

реакции определит катализатор. Катализаторы на основе кислот Бронстеда, такие как  $H_2SO_4$ , более активны в реакции этерификации из-за их доступности и высокой каталитической активности; основными гомогенными катализаторами в реакции переэтерификации являются гидроксиды калия и натрия [20-22].

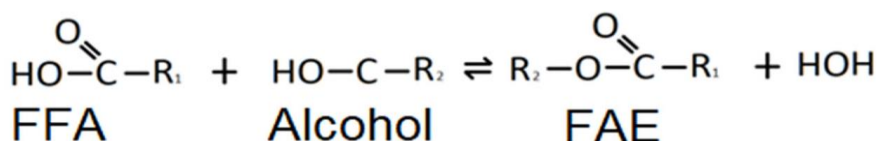


Рис. 1. Реакция этерификации свободных жирных кислот

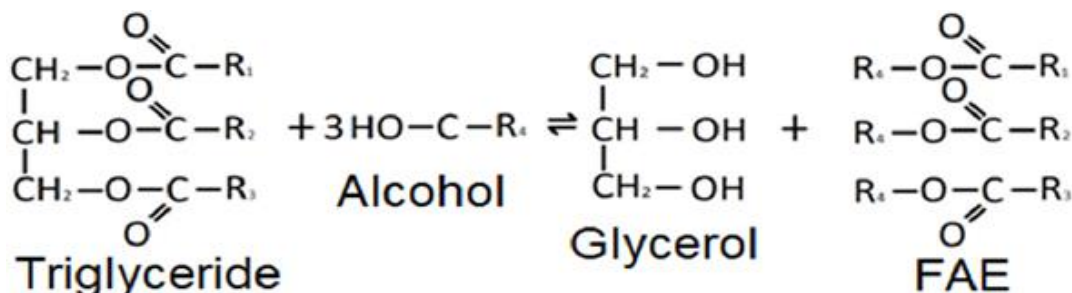


Рис. 2. Реакция переэтерификации растительного масла

Обе реакции обратимы. Поэтому для смещения равновесия реакции в сторону образования продуктов необходимо добавление избытка реакционного спирта. В реакции этерификации также требуется удалить из реакционной системы побочный продукт – воду. В случае с растительными маслами, представленными в основном триглицеридами, предпочтительнее реакция переэтерификации.

Качество исходного сырья – содержание свободных жирных кислот и примесей – влияет на свойства биодизеля. Если количество свободных жирных кислот в сырье превышает 1 %, то побочная реакция омыления снижает выход и скорость образования ЭЖК, что создает трудности для последующих технологических процессов [23, 24]. По этой же причине вода является нежелательной примесью в сырье, так как в присутствии воды ФАПы быстро реагируют с катализатором, дезактивируя и снижая его концентрацию в реакционных смесях.

Жирнокислотный состав исходного масла влияет на некоторые ключевые свойства биодизеля, такие как цетановое число, температура застывания, температура вспышки, устойчивость к окислению и т.д. [4, 25]. Для улучшения качества получаемого биотоплива часто проводят рафинацию сырья (растительных масел). Однако этот процесс требует сложных технологических операций, таких как гидратация, дистилляционная рафинация и использование твердых активированных адсорбентов [26], что сказывается на увеличении стоимости сырья.

Существующие исследования и технологии производства биотоплива методом щелочной переэтерификации склоняются к использованию метанола в качестве алкилирующего компонента из-за его высокой реакционной способности [27, 28]. Однако метанол обладает высокой токсичностью. Его предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны составляет  $5 \text{ мг/м}^3$  (табл. 1).

Таблица 1

#### ПДК моногидрических спиртов

Спирт	Молекулярная формула	ПДК рабочей зоны, $\text{мг/м}^3$
Метанол	$\text{CH}_3\text{OH}$	5
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1000–2000
Пропанол	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	10
Бутанол	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	10

Полной или частичной альтернативой метанола в синтезе эфиров жирных кислот могут быть его гомологи – этиловый, пропиловый, бутиловый спирты и т.д. [29-31]. Исследования показывают, что использование спиртов с более длинной и разветвленной углеродной цепью повышает теплотворную способность получаемых из них эфиров и улучшает значение температуры застывания [32]. Однако стоит учитывать влияние пространственного объема молекулы – стерический эффект. Так, увеличение углеродной цепи атома спирта может замедлить реакцию переэтерификации или сделать ее невозможной, поэтому чаще всего используются метиловый или этиловый спирты.

В этом списке этиловый спирт обладает рядом преимуществ, которые определяют выбор именно этого одноатомного спирта в синтезе жидкого биотоплива. Во-первых, этиловый спирт занимает наиболее близкое к метанолу положение в гомологическом ряду одноатомных спиртов. Поэтому его реакционная способность будет выше, чем у других аналогичных алкилирующих агентов – изопропанола и изобутанола. Во-вторых, ПДК этилового спирта во много раз выше, чем ПДК других спиртов (табл. 1). В-третьих, в отличие от других гомологов, получаемых при переработке нефтепродуктов, существует технология получения биоэтанола из растительного сырья [33-35].

Недостатком этанола является образование азеотропной смеси с водой (4-6 %) с температурой кипения 78,5°C. Поэтому использование этанола в процессе переэтерификации требует более глубокой осушки спирта, что увеличивает сложность технологической схемы. Тем не менее, в связи с преимуществами этилового спирта как альтернативы метанолу, в настоящее время параллельно ведутся исследования по изучению триглицерид-метанольной переэтерификации растительных масел в присутствии этанола [36-39].

Большинство исследований, посвященных базовой переэтерификации растительных масел, признают работу в оптимальном диапазоне мольных соотношений исходных компонентов. Это 6-10 молей спирта на 1 моль масла. Однако использование такого мольного соотношения сказывается на кинетике реакции, поскольку на протяжении всего процесса реакционная смесь будет оставаться в гетерогенном состоянии. Вначале в ней будут присутствовать масляная и спиртовая фазы, а на выходе из процесса – эфирная и глицериновая. В свою очередь, это повлияет на производительность и стоимость коммерческих продуктов.

Например, в научных работах базовый синтез ЭЖК в диапазоне молярных соотношений этанол : масло, равных 6 ÷ 14:1, занимает от 1 до 6 ч [36, 37, 40].

Сокращение времени реакции может быть достигнуто за счет уменьшения объема реакционной смеси. В этом варианте синтез ЭЖК может быть реализован в пробочных микрореакторах (ПРМ) [39,41]. Однако использование реакторов с малым поперечным сечением снижает производительность установки.

С другой стороны, эта проблема может быть решена путем гомогенизации реакционной смеси в процессе синтеза. Как известно, этиловые эфиры жирных кислот способствуют гомогенизации реакционной смеси [42]. Однако в этом случае часть желаемого продукта реакции будет вовлечена в переработку технологической схемы.

В данной статье мы предлагаем объединить вышеуказанные решения и увеличить соотношение компонентов в сторону объемного избытка этанола. Таким образом, реакционная смесь будет гомогенизирована в ходе процесса. Как следствие, это увеличит скорость реакции переэтерификации и позволит использовать большее сечение пробочного реактора.

## **2. Экспериментальная часть**

### *2.1. Материалы и реагенты*

В качестве объектов исследования использовали два вида растительного масла – рафинированное подсолнечное (РПМ) и нерафинированное рапсовое (НРМ). Кислотное число и кислотность масел определяли в соответствии с ISO 660-83 «Животные и растительные жиры и масла. Определение кислотного числа и кислотности» титриметрическим методом.

Жирнокислотный состав растительного масла определяли по ГОСТ 3041896 «Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава».

Содержание влаги в маслах определяли по ISO 662-2019 «Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания влаги и летучих веществ».

Результаты анализа масел РМП и НРМ представлены ниже. (Таблица 2, Рис. 3).

Таблица 2

### Кислотность и кислотное число сырья

Тип масла	Кислотное число, мг КОН/г масла	% Кислоты	Влажность, % массы
Рафинированное подсолнечное масло	3,49	1,76	0,076
Нерафинированное рапсовое масло	32,36	16,27	0,063

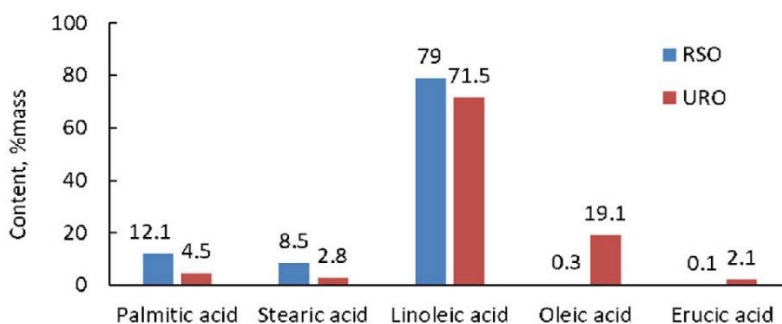


Рис. 3. Жирнокислотный состав подсолнечного (РМП) и рапсового (НРМ) масла

Для получения биодизельного топлива методом основной катализируемой переэтерификации использовали гидроксиды калия и натрия. В качестве реакционного спирта использовали технический этиловый спирт, содержащий 5 % воды.

### 2.2. Сушка спирта

Абсолютный этиловый спирт получали по ГОСТ 30418-96 «Масла растительные. Метод определения содержания жирных кислот». Принципиальный метод заключается в кипячении этанола в присутствии CaO в течение 6-8 ч с последующей отгонкой абсолютного спирта из смеси (рис. 4). Необходимое количество оксида кальция рассчитывали по реакции гашения извести:

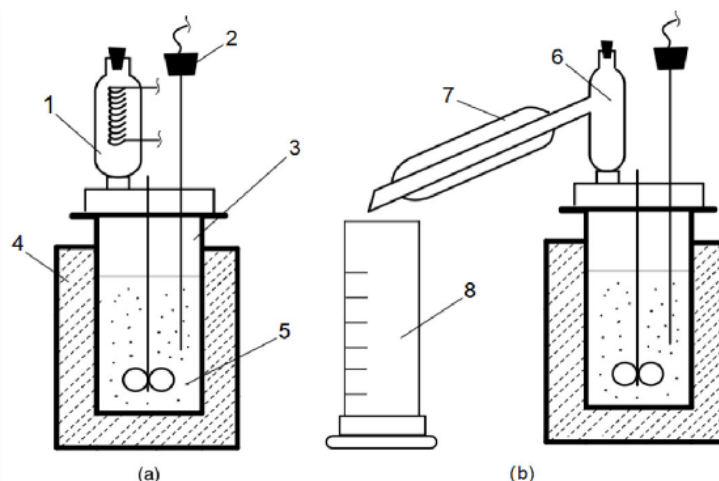
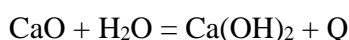


Рис. 4. Схематическая иллюстрация лабораторной установки для сушки спирта:

(а) этап смешивания суспензии; (б) этап дистилляции абсолютного спирта;

1 – рефлюксный конденсатор; 2 – температурный зонд; 3 – стеклянный реактор с магнитной мешалкой; 4 – мантийный нагреватель; 5 – этанол-CaO суспензия; 6 – насадка Вёртца; 7 – конденсатор; 8 – приемник для дистилляции

Например, для 100 мл 95 % этанола потребуется следующая масса оксида кальция:

$$m_{\text{CaO}} = 0,28 \text{ моль} * 56 \text{ г/моль} = 15,7 \text{ г.}$$

Понятно, что повышенное содержание воды в спирте приводит к необходимости добавления большого количества CaO в спирт; следовательно, образуется суспензия. Суспензия может

перегреваться во время дегидратации спирта, что делает реакционную систему нестабильной и приводит к потере абсолютного этанола. Поэтому для оптимизации процесса сушки температура в реакторе была снижена до 65–75 °С (в зависимости от плотности суспензии). Равномерного перемешивания добивались с помощью магнитной стержневой мешалки.

Чистоту спирта проверяли с помощью рефрактометра, используя графическую зависимость оптической плотности от состава смеси этанола и воды (рис. 5). Реактивный спирт с содержанием воды в пределах 2–9 % был получен при смешивании абсолютного этанола с дистиллированной водой в определенном соотношении.

### 2.3. Синтез эфиров жирных кислот (ЭЖК)

Синтез этиловых эфиров жирных кислот проводили при избытке этанола в реакторе с мешалкой в системе Auto-MATE H.E.L (рис. 6) с рефлюксным конденсатором и магнитной мешалкой [43–45]. Объемное соотношение этанола и масла поддерживалось на уровне 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 и 5:1. Количество катализатора, добавляемого в реакционную смесь, составляло от 0,25 до 2,5 % по массе реакционного спирта. Сухость этанола варьировалась от 91 до 99 %.

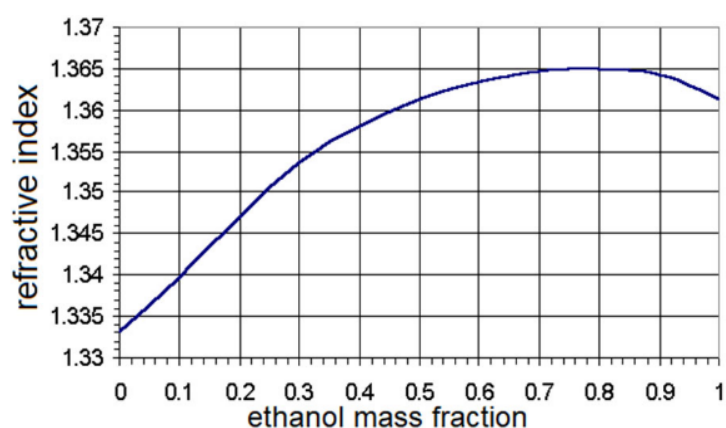


Рис. 5. Зависимость показателя преломления раствора от массовой доли этанола в воде при 20 °С



Рис. 6. Реактор идеального смешения, использованный для синтеза (Auto-MATE Reactor System H.E.L)

Переэтерификацию проводили при температуре 70 °С и 200–250 об/мин в течение 2–4 ч. По окончании синтеза верхнюю эфирную фазу отделяли от глицериновой фазы с помощью разделительной воронки.

В тех случаях, когда в результате переэтерификации образовывалась гомогенная фаза, ее фильтровали. Эфирную фазу очищали от избытка спирта путем дистилляции, затем отделяли глицериновую фазу с помощью разделительной воронки.

Экспериментальное исследование было разделено на два блока. Исходя из теории реакции переэтерификации, можно утверждать, что рафинированное масло является более качественным видом исходного сырья. Поэтому в первом блоке базового процесса условия определялись на примере рафинированного подсолнечного масла. Затем, во втором блоке исследования, в качестве сырья использовалось нерафинированное рапсовое масло. В этом блоке исследовалось влияние нерафинированного масла на параметры процесса переэтерификации.

Кроме того, в другой серии экспериментов синтез ЭЖК из подсолнечного и рапсового масел проводили с использованием смесей абсолютного этилового спирта с водой в диапазоне 91-99 %.

### 2.3.1. Трансэтерификация рафинированного подсолнечного масла (РМП) – классический метод

Количество 10 мл рафинированного подсолнечного масла и катализатора КОН в количестве от 0,5 до 2,5 % по массе этанола были помещены в стальной реактор объемом 250 мл. Затем к реакционной смеси добавляли от 10 до 40 мл этанола и начинали процесс перемешивания. Этиловый спирт не подвергался предварительной обработке. Содержание воды в нем составляло 4-5 %.

Реакционную смесь нагревали до 70°C при постоянном перемешивании со скоростью 200-250 об/мин. Время перемешивания составляло 2,5 ч (табл. 3). По истечении указанного времени процесс останавливали. Реактор выгружали после полного охлаждения. Эфирную фазу анализировали на содержание эфиров жирных кислот методом хромато-масс-спектрометрии.

Таблица 3

Условия синтеза ЭЖК-РМП

№ серии испытаний	1		2		3		4	
Температура, °C	70		70		70		70	
Скорость перемешивания, об/мин	200 ÷ 250		200 ÷ 250		200 ÷ 250		200 ÷ 250	
Катализатор	КОН	NaOH	КОН	NaOH	КОН	NaOH	КОН	NaOH
Количество катализатора, мас. % (по массе спирта)	1		1		0,5 ÷ 2,5		1	
Степень осушки этанола, % об.	95		95		95		91 ÷ 99	
Время синтеза, час	2,5		0 ÷ 2,5		2,5		2,5	
$V_{al}/V_{oil}$	1 ÷ 5		3		3		3	

### 2.3.2. Усовершенствованный метод переэтерификации нерафинированного рапсового масла (НРМ)

В первой серии испытаний ЭЖК нерафинированного рапсового масла получали тем же методом, что и ЭЖК рафинированного подсолнечного масла. Однако после наблюдений за кинетикой процесса метод синтеза был изменен с целью измерения степени конверсии сырья за небольшие промежутки времени.

В стальной реактор объемом 250 мл поместили 10 мл нерафинированного рапсового масла и катализатор КОН в количестве от 0,25 до 2,0 % по массе этанола. Сырье с катализатором нагревали в реакторе до 80°C при постоянном перемешивании со скоростью 200-250 об/мин. Затем, не останавливая процесс, в реакционную смесь добавляли от 10 до 50 мл этанола (табл. 3). Температура 70°C была достигнута в реакторе за 30 с путем уменьшения нагрева мантии.

Реакционную смесь перемешивали при постоянной температуре в течение 0,25-95 мин. Затем процесс синтеза останавливали путем быстрого охлаждения реактора. Эфирную фазу анализировали на содержание эфиров жирных кислот методом хромато-масс-спектрометрии.

Выбор отправной точки в исследовании переэтерификации рапсового масла основывался на априорных знаниях о влиянии СЖК в составе растительных масел на процесс щелочной переэтерификации. Поэтому был проведен нулевой эксперимент с рапсовым маслом (табл. 3 и 4).

Условия синтеза ЭЖК-НРМ

№ серии испытаний	0	1	2	3	4
Температура, °С	70	70	70	70	70
Скорость перемешивания, об/мин	200 ÷ 250	200 ÷ 250	200 ÷ 250	200 ÷ 250	200 ÷ 250
Катализатор	КОН	КОН	КОН	КОН	КОН
Количество катализатора, мас. % (по массе спирта)	1	1	0,25 ÷ 2	0,5   1	0,5
Степень осушки этанола, % об.	93	91 ÷ 99	95   99	99	99
Время синтеза, час	2,5	2,5	2,5	2,5	0 ÷ 2,5
$V_{al}/V_{oil}$	3	3	3	1 ÷ 5	3

#### 2.4. Анализ состава ЭЖК

Этиловые эфиры жирных кислот (ЭЖК) определяли методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием колонки RTX HP-5MS (30 м × 0,25 мм), оснащенной пламенно-ионизационным детектором (ПИД). В качестве газа-носителя использовался гелий. Образец вводился со скоростью потока 0,5 мл/мин. Температура инжектора составляла 280°C, температура детектора – 260°C. Начальная температура печи составляла 120°C в течение 2 мин, увеличивалась со скоростью 5°C/мин до 250°C, выдерживалась в течение 10 мин [46, 47].

Для определения выхода целевого продукта использовали метод внутреннего стандарта. Пробу эфирной фракции объемом 10 мкл вносили в 1 мл растворителя, содержащего известное количество внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовался додекан (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>). Концентрацию целевого продукта рассчитывали по формуле (1):

$$C_{\text{ЭЖК}} = \frac{S_{\text{ЭЖК}}}{S_{\text{ст}}} \cdot C_{\text{ст}} \quad (1)$$

где  $C_{\text{ЭЖК}}$  и  $C_{\text{ст}}$  – концентрации эфира и внутреннего стандарта;  $\frac{S_{\text{ЭЖК}}}{S_{\text{ст}}}$  – отношение площади пика эфира к площади пика внутреннего стандарта.

Выход ЭЖК рассчитывали как отношение количества молей синтезированного продукта к теоретическому количеству продукта, полученному при полной конверсии продукта:

$$\gamma_{\text{ЭЖК}} = \frac{\vartheta_{\text{exp}}}{\vartheta_{\text{teor}}} \quad (2)$$

где  $\gamma_{\text{ЭЖК}}$  – выход продукта;  $\vartheta_{\text{exp}}$  – количество молей синтезированного продукта;  $\vartheta_{\text{teor}}$  – моли продукта, полученные при полной конверсии продукта. Величина  $\vartheta_{\text{teor}}$  рассчитывалась из количества сырья:

$$\vartheta_{\text{teor}} = \frac{\vartheta_{\text{oil}}}{3} \quad (3)$$

#### 2.5. ИК-Фурье анализ ЭЖК

ИК-Фурье спектры ЭЖК определяли с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Nicolet 6700 (Термо сайентифик, США). Для этого использовалась ячейка ZnSe. ИК-Фурье спектры измеряли в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>.

### 3. Результаты и обсуждения

#### 3.1. Влияние содержания воды

В результате синтеза эфиров рапсового масла в условиях нулевого эксперимента выход продукта оказался ниже, чем при переэтерификации подсолнечного масла. Выход ЭЖК-НРМ не превышал 24 %.

На изменение выхода эфиров жирных кислот (ЭЖК) могли повлиять два фактора: кислотность растительного масла и степень осушки этанола. Использование рафинированного масла с низким содержанием СЖК позволило исключить побочную реакцию омыления и использовать этиловый спирт со степенью высухания 95-97 %, в то время как в нулевом эксперименте с нерафинированным сырьем использовался этанол более низкого качества (93 %). Этот вывод подтверждает зависимость выхода ЭЖК от степени высухания этанола (рис. 7).

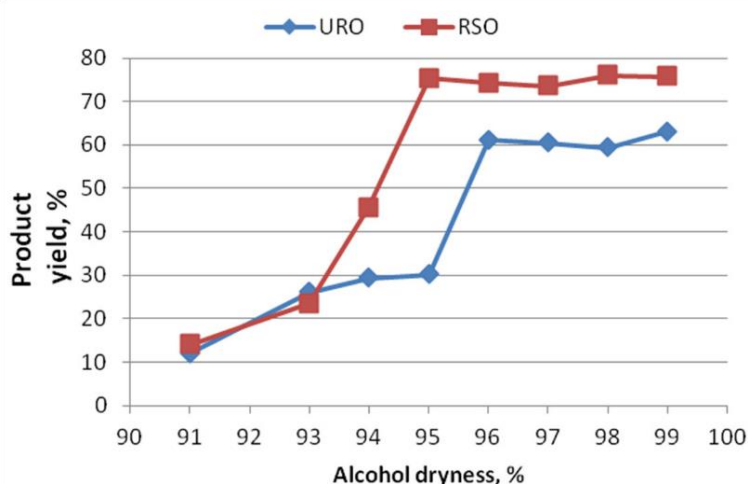


Рис. 7. Зависимость выхода ЭЖК от степени осушки спирта

Выход целевого продукта остается низким при концентрации воды в спирте  $>4\%$ .

При концентрации воды  $<4\%$  на графике наблюдается скачок значений и достигается «плато». Максимальный выход ЭЖК достигается при использовании абсолютного этанола (99%). При использовании в качестве сырья рафинированного подсолнечного масла скачок выхода целевого продукта смещается влево. Высокий выход целевого продукта достигается при содержании воды в этаноле до 5% для данного вида сырья.

### 3.2. Влияние соотношения масла и спирта: спирт

На рисунке 8 представлены результаты первой и третьей серий испытаний с рафинированным подсолнечным маслом и нерафинированным рапсовым маслом, соответственно.

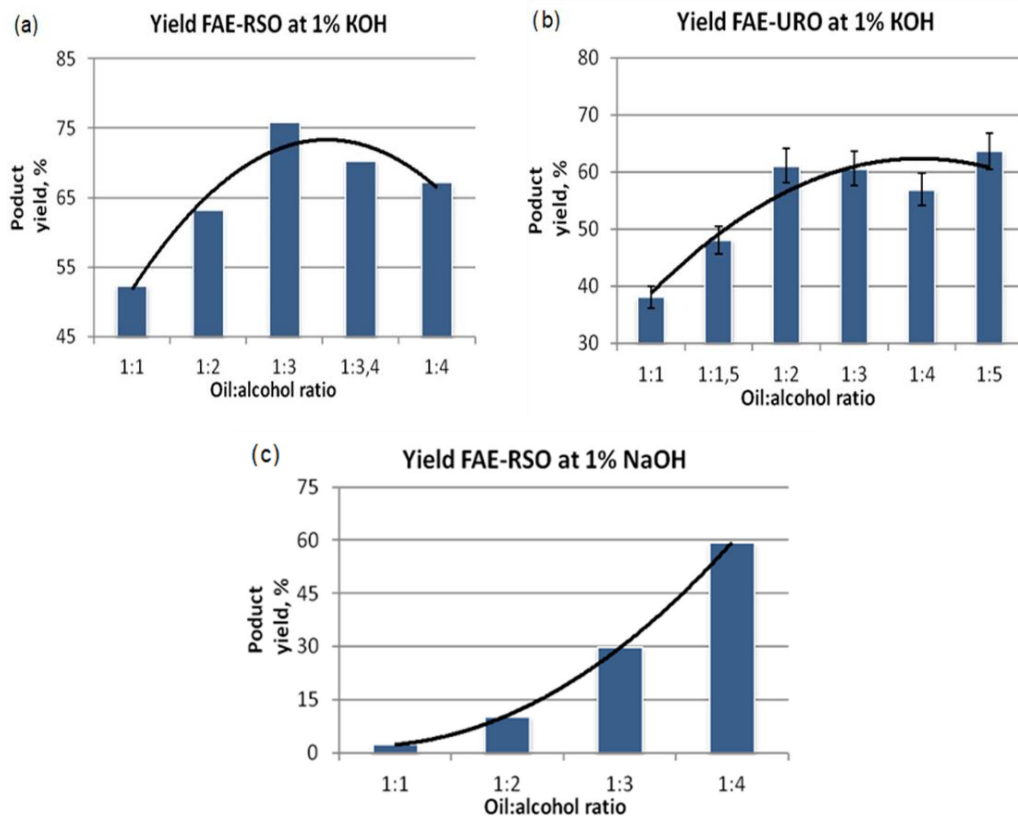


Рис. 8. Влияние соотношения компонентов масло : этанол на выход ЭЖК-РМП и ЭЖК-НРМ, катализируемых 1% KOH (а, б) и 1% NaOH (в)

Мы наблюдаем линейный рост концентрации целевого продукта с увеличением соотношения масла и спирта в реакции, катализируемой гидроксидом калия (рис. 7). Это соответствует увеличению степени конверсии масла и выхода целевого продукта, соответственно.

Максимальная конверсия масла достигается при соотношении масло:этанол, равном 1:3. Дальнейшее увеличение пропорций приводит к снижению этого значения. С одной стороны, этот негативный эффект можно объяснить снижением концентрации масла в системе. С другой стороны, увеличение объема реакционной смеси требует больше энергии и времени для полного нагрева и смешивания компонентов. Другой причиной может быть увеличение концентрации воды в системе, что приводит к деактивации катализатора.

В реакции переэтерификации, катализируемой 1 % масс. гидроксида натрия, наблюдается экспоненциальное увеличение выхода ЭЖК (рис. 8б). Однако максимальная конверсия масла находится за пределами выбранного диапазона соотношений. В этом случае для достижения максимальной эффективности требуется большее количество реакционноспособного спирта и, соответственно, увеличивается объем реакционной смеси в реакторе.

Это можно объяснить более низкой активностью Na по сравнению с K. Поскольку K находится в четвертом ряду группы щелочных металлов периодической таблицы, он имеет на один энергетический уровень больше, чем Na в третьем ряду.

Таким образом, можно сделать вывод, что гидроксид калия более эффективен в качестве катализатора по сравнению с гидроксидом натрия в примере переэтерификации рафинированного подсолнечного масла.

В случае нерафинированного рапсового масла видно, что максимальный выход ЭЖК достигается при соотношении 1:2. После этого показатели снижаются (рис. 8б). При синтезе ЭЖК-использовался 99 % этанол. Это объясняет, почему концентрация целевого продукта не снижалась при увеличении соотношения масла и этанола, как это наблюдалось при синтезе ЭЖК-РМП. Таким образом, можно сделать вывод, что содержание влаги в этаноле оказывает преобладающее влияние на результат, полученный при синтезе ЭЖК-РМП (рис. 8а).

### 3.3. Влияние концентрации катализатора

Видно, что концентрация гидроксида калия ниже 1 % недостаточна для инициирования процесса переэтерификации рафинированного подсолнечного масла (Рис. 9). Выход ЭЖК при концентрации катализатора KOH 0,5 % не превышал 50 %. Наблюдается экстремальная концентрация целевого продукта в реакционной смеси после синтеза ЭЖК-РМП в присутствии 1 % масс. KOH. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к постепенному снижению выхода ЭЖК. Это снижение коррелирует со степенной функцией (рис. 8). Этот эффект можно объяснить тем, что увеличение содержания катализатора в системе выше 1 % приводит к гидролизу эфиров в присутствии воды. Продуктами этого гидролиза являются калиевые соли жирных кислот. Доказано, что образование калиевых солей как продукта гидролиза делает реакционную смесь более вязкой и, следовательно, снижает степень конверсии [48-50].

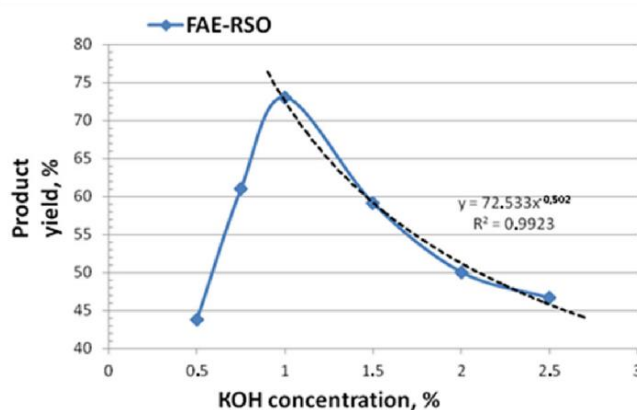


Рис. 9. Зависимость выхода ЭЖК-РМП от различного содержания катализатора KOH

В случае увеличения содержания СЖК в масле, качество спирта оказывает большее влияние на процесс переэтерификации. Поэтому оптимальная концентрация гидроксида калия будет меняться (рис. 10). Например, пик выхода ЭЖК на графике сместился в сторону уменьшения содержания катализатора из-за использования абсолютного этанола. По этой причине была добавлена точка 0,25 % КОН, чтобы привести оптимальную точку в пределы крайних значений кривой (рис. 10а). В предыдущем разделе мы определили влияние соотношения масла и спирта на выход ЭЖК при использовании катализатора на 1 % КОН. Для подтверждения оптимальной концентрации катализатора мы построили дополнительную кривую при 0,5 % КОН (рис. 10б). Видно, что для концентрации КОН 0,5 % оптимальное соотношение составляет 1:3. Для концентрации 1 % КОН оно составляет 1:2.

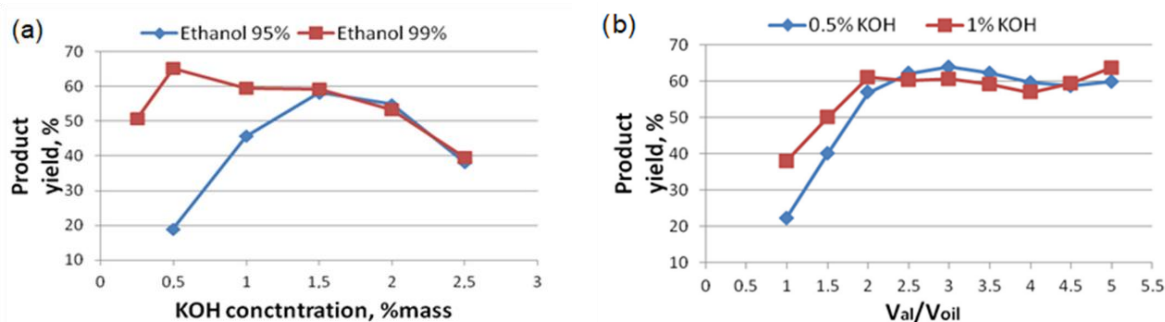


Рис. 10. Зависимость выхода ЭЖК-НРМ от: (а) содержания катализатора; (б) соотношения масла и этанола

Для использования этанола без предварительной сушки потребовалось больше катализатора. Более того, точка оптимума находится ниже (рис. 10а). Эти результаты также подтверждают негативное влияние содержания воды не только на баланс реакции, но и на эффективность катализатора из-за его дезактивации побочными процессами омыления [23,24]. Поэтому для получения этанола низкого качества требуется больше КОН. Увеличение содержания КОН сверх оптимальной точки приводит к снижению выхода, как и в эксперименте с подсолнечным маслом.

#### 3.4. Кинетика процесса

Поскольку синтез ЭЖК происходит в системе с избытком этанола, эту реакцию можно отнести к реакциям псевдопервого порядка [51]. На графиках (рис. 11а,б) представлены кинетические кривые, построенные для реакций первого и второго порядка. Коэффициент корреляции кривой первого порядка больше коэффициента корреляции кривой второго порядка.

Поэтому можно сделать вывод о первом порядке реакции переэтерификации.

Кинетическая кривая КОН проходит выше кинетической кривой NaOH (Рис. 11). Это подтверждает тот факт, что гидроксид калия является более эффективным катализатором, чем гидроксид натрия.

Результаты синтеза ЭЖК-НРМ по методу, примененному к рафинированному маслу, представлены на рисунке 12. Кинетическая кривая переэтерификации рапсового масла с абсолютным этанолом представлена на рисунке 13.

Из графика видно, что присутствие воды в системе сильно влияет на скорость реакции. Так, в процессе изучения кинетики в нулевом эксперименте выход ЭЖК – НРМ оставался низким (Рис. 12).

В то же время использование абсолютного спирта (99 %) позволило достичь плато колебаний относительно линии равновесия. Это свидетельствует о том, что концентрация целевого продукта достигла своего максимума уже менее чем через 15 мин (рис. 13 а,б).

На рисунке 13 представлены результаты синтеза ЭЖК – НРМ в избытке абсолютного этанола по оптимизированной методике. Максимальная степень конверсии ЭЖК – НРМ достигается уже на второй минуте процесса. Затем происходит плато значений.

Эти значения колеблются относительно линии условного равновесия (рис. 13а).

Такой результат можно обосновать гомогенизацией реакционной смеси в ходе синтеза в объемном избытке этанола и малым общим объемом смеси в реакторе (<50 мл). Усовершенствованный метод синтеза в сочетании с оптимальными условиями процесса позволяет сделать предположение о возможности перехода от модели реактора идеального смешения к модели реактора идеального вытеснения.

Так, в работе [52] авторы сравнивают две модели реакторов – осциллирующий проточный реактор (ОПР) и реактор с механическим перемешиванием (РМП). Время синтеза в реакторе с мешалкой в их работе составило 60 мин. Стоит отметить, что в работе [52] синтез в реакторе с мешалкой проводился при молярном соотношении отработанного кулинарного жира и метанола 1:6. Кроме того, использовался большой объем загрузки реактора (5 л).

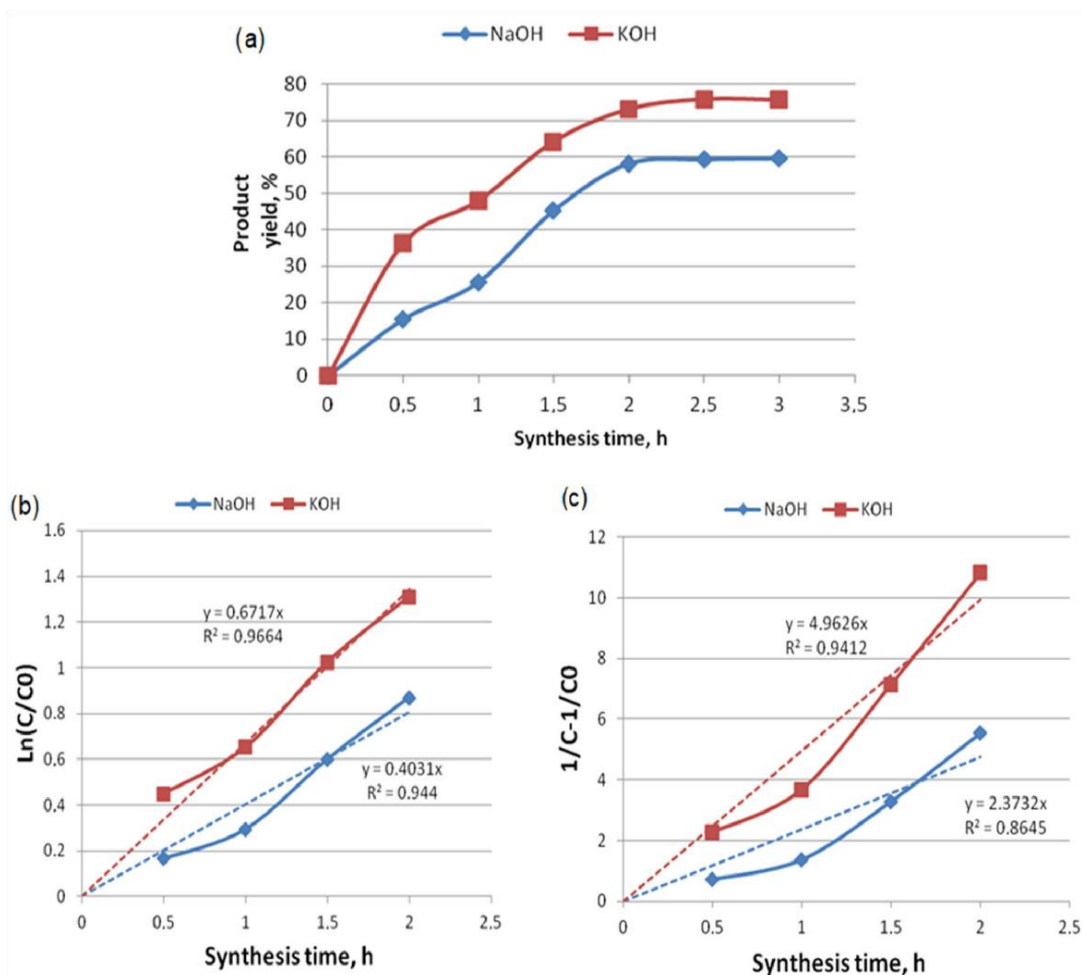


Рис. 11. Кинетика синтеза ЭЖК-РМП: (а) изменение выхода продукта с течением времени; (б) кинетическая кривая реакции первого порядка; (с) кинетическая кривая реакции второго порядка

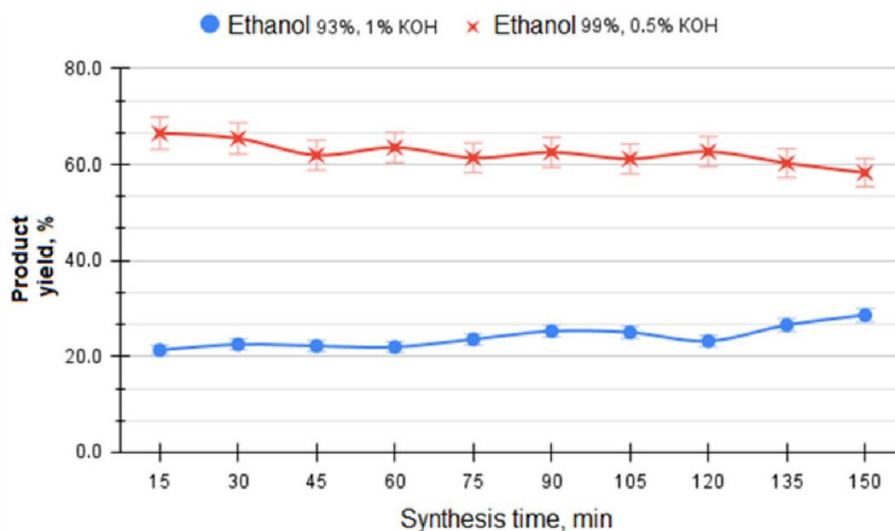


Рис. 12. Кинетика синтеза ЭЖК-НРМ в период от 15 мин до 2,5 ч

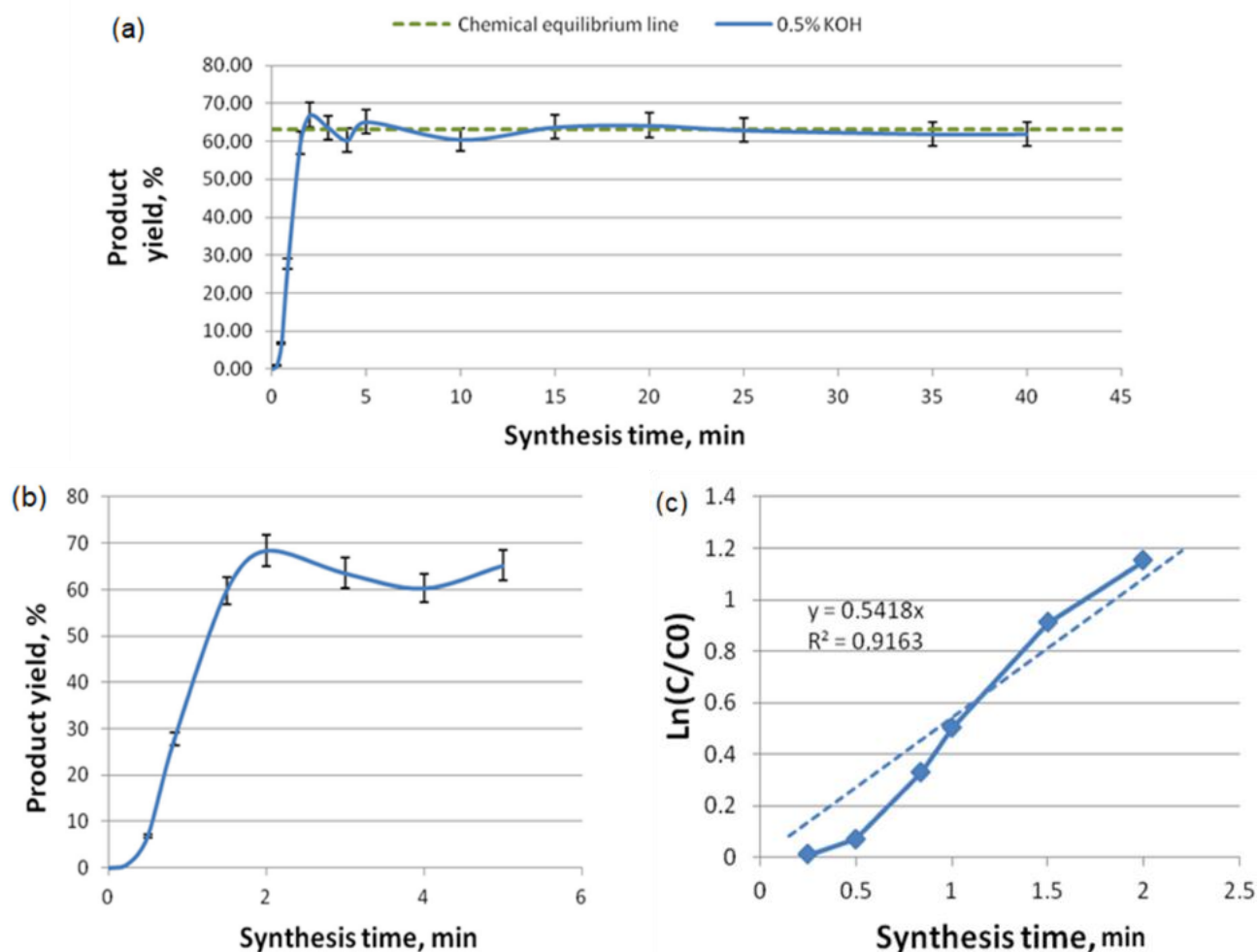


Рис. 13. Кинетика синтеза ЭЖК-НРМ: (а) весь период до 2,5 ч; (б) в период менее 15 мин; (в) кинетическая кривая реакции первого порядка

### 3.5. Состав ЭЖК

На ИК-спектрах наблюдаются характерные пики, подтверждающие качественное сходство состава продукта со смесью эфиров жирных кислот (рис. 14 а,б). Прежде всего, это пик растягивающих колебаний связи  $C=O$  карбонильной группы, сдвиг которого совпадает с узким диапазоном для эфиров длинноцепочечных жирных кислот ( $1736-1744\text{ см}^{-1}$ ) [53]. Для подсолнечного и рапсового масла этот пик имеет волновое число  $1743\text{ см}^{-1}$ , что соответствует диапазону колебаний, характерному для триглицеридов ( $1744-1748\text{ см}^{-1}$ ).

Кроме того, для ЭЖК характерна пара пиков растягивающих колебаний связи  $C-O$ . Наиболее интенсивный пик находится в районе  $1170\text{ см}^{-1}$  ( $1178\text{ см}^{-1}$  на графике) с менее сильной полосой в районе  $1245\text{ см}^{-1}$  (пик  $1243\text{ см}^{-1}$  на графике). В отличие от ИК-спектра ЭЖК, характерные пики растягивающих колебаний связи  $C-O$  в триглицеридах смещены и расположены при  $1236$ ,  $1164$  (более интенсивно) и  $1100\text{ см}^{-1}$ . Для подсолнечного масла эти пики составляют  $1236$ ,  $1159$  и  $1098\text{ см}^{-1}$ . Для рапсового масла эти пики равны  $1237$ ,  $1160$  и  $1096\text{ см}^{-1}$  (рис. 14а).

В ИК-спектре ЭЖК присутствует небольшая широкая полоса колебаний связи  $-O-H$ , соответствующая группе карбоновой кислоты ( $3500-2500\text{ см}^{-1}$ ). Также имеется небольшой пик в районе  $1560\text{ см}^{-1}$ . Этот пик характерен для колебаний карбонильной группы в структурах калиевых и натриевых солей жирных кислот [54]. Это может указывать на присутствие в ЭЖК воды, катализатора и остатков мыла. Эти примеси могут быть удалены из продукта промывкой слабыми растворами серной или фосфорной кислоты и воды [55].

ГХ-МС анализ позволил определить качественный состав полученной смеси ЭЖК (рис. 15а,б). Поскольку исходным сырьем было масло линолевого типа, в составе преобладает этиловый эфир линолевой кислоты (рис. 15в). ЭЖК – РМП не содержит этиловых эфиров олеиновой и эруковой жирных кислот из-за состава подсолнечного масла.

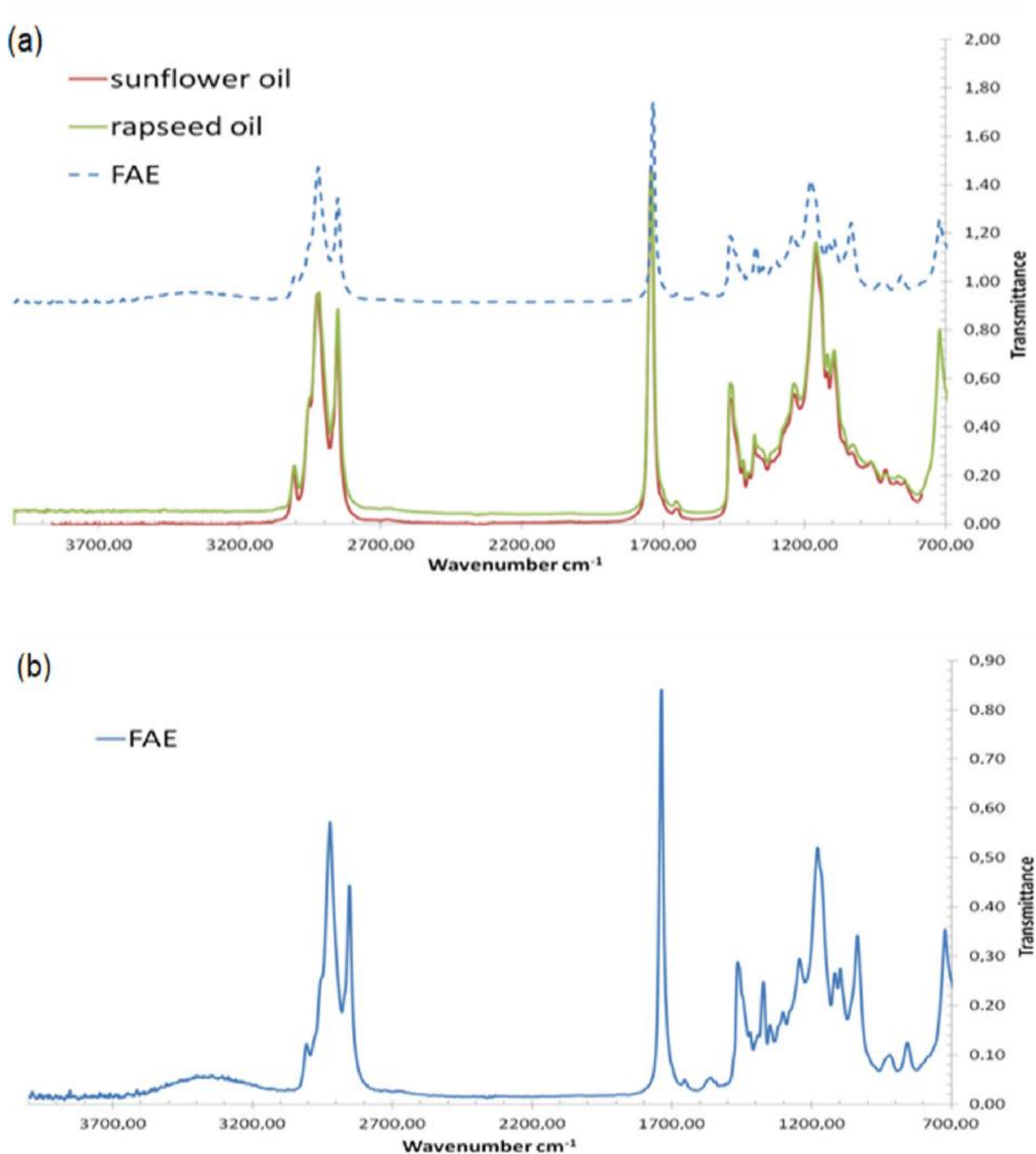


Рис. 14. ИК-спектры ЭЖК и исходного сырья

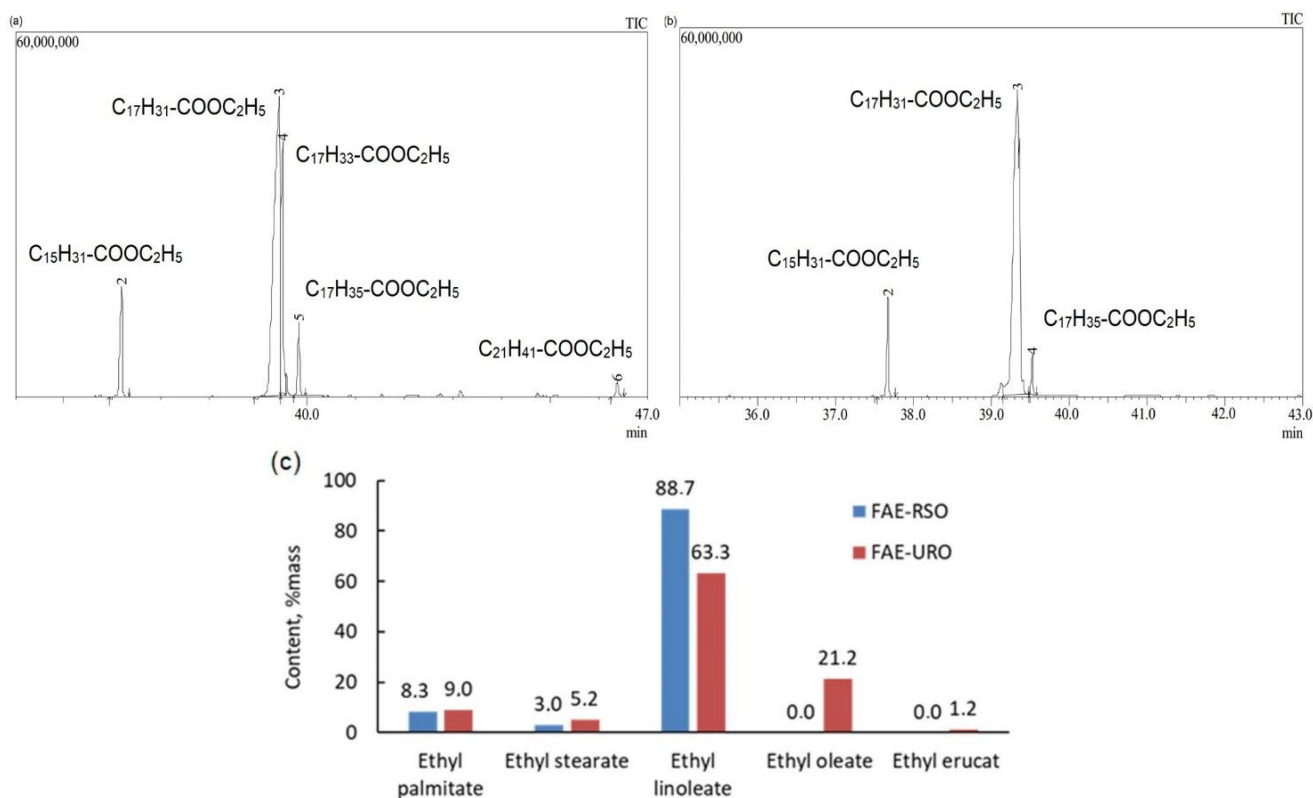


Рис. 15. Хроматограмма общего иона ЭЖК: (а) ЭЖК – НРМ; (б) ЭЖК – РМП; (в) состав ЭЖК

#### 4. Выводы

Исследовано получение этилового эфира из рафинированного подсолнечного и нерафинированного рапсового масла линолевого типа классическим и оптимизированным методом щелочно-катализируемой переэтерификации в объемном избытке этанола. В обоих методах использовалась модель реактора идеального смешения.

Наиболее значимые для данного исследования результаты были получены при изменении соотношения масло:этанол. Использование объемных соотношений и абсолютного этанола позволило сократить время реакции с 2,5 ч до 5 мин при сохранении высокой степени конверсии. Это позволило рассмотреть технологическую схему с использованием линейного проточного реактора или реактора идеального вытеснения. Усовершенствованный метод синтеза также позволил фиксировать степень конверсии в разных точках кинетической кривой путем ингибирования реакции резким охлаждением реактора. С помощью этого метода становится возможным строить кинетические кривые процессов, протекающих за короткие промежутки времени.

Представленные материалы служат дополнением к изучению процесса переэтерификации растительных масел. В случае рафинированного масла, несмотря на содержание воды в реакционном спирте в количестве 5 % и замену метанола на этиловый спирт, щелочной катализ позволил достичь высокого выхода целевого продукта – 75 %. Оптимальными условиями синтеза для рафинированного подсолнечного масла были катализатор КОН в количестве 1 % от массы этанола, объемное соотношение масло:спирт равно 1:3, время перемешивания 2,5 ч и температура 70°C.

При гомогенном щелочном катализе качество сырья и реакционного спирта оказывает сильное влияние на баланс реакции и, как следствие, на выход целевого продукта. Так, изменение кислотного числа масла в результате перехода на нерафинированное сырье привело к снижению выхода целевого продукта и повышению требований к качеству реакционного спирта. Этот вывод был подтвержден экспериментально. Так, если выход эфиров подсолнечного масла при использовании 95 % этанола составил 75,8 %, то при использовании нерафинированного рапсового масла в тех же условиях синтеза – только 30,1 %.

Оптимальным является использование абсолютного этанола для нерафинированного рапсового масла. Однако из-за сложности получения такой степени высухания спирта можно рассматривать диапазон концентраций 96–99 %. В этом случае потребуется больше времени на процесс синтеза.

Использование обводненного спирта также влияет на количество катализатора, используемого в процессе. Точка оптимума на графической кривой выхода смещается в сторону увеличения содержания КОН. Эти значения составили 0,5 и 1,5 %, соответственно, для абсолютного и 95 %-ного этанола.

Анализ влияния соотношения компонентов на выход целевого продукта подтвердил сделанный ранее вывод об оптимальном значении. Наибольший выход ЭЖК был получен при 0,5 % КОН и соотношении масло:этанол равном 1:3. Таким образом, оптимальными условиями синтеза для нерафинированного рапсового масла являются: использование абсолютного этанола (99 %), объемное соотношение масло:этанол равное 1:3 и содержание катализатора КОН, равное 0,5 % от массы этанола.

Дальнейшие исследования по данной теме будут посвящены реализации модели реактора вытеснения для определения оптимальных условий синтеза эфиров жирных кислот, определенных в данной работе.

Следует отметить, что вопрос дальнейшей очистки эфиров жирных кислот от избытка этанола, глицериновой фазы и гомогенного катализатора остается актуальным в рамках данного исследования. Он будет рассмотрен в следующих работах.

**Вклад авторов:** исследование, написание оригинального проекта, методология, визуализация – С.М.К.; исследование, написание оригинального проекта – М.С.С.; концептуализация, написание и редактирование, администрирование проекта – В.А.Р.; формальный анализ, контроль – И.Н.П. Все авторы ознакомились и согласились с опубликованной версией рукописи.

**Финансирование:** данное исследование не получало внешнего финансирования.

**Заявление о доступности данных:** не применимо.

**Конфликты интересов:** авторы не заявляют о конфликте интересов.

#### Сокращения

ТЖК	Триглицериды жирных кислот
СЖК	Свободные жирные кислоты
ЭЖК	Эфиры жирных кислот
РМП	Рафинированное подсолнечное масло
НРМ	Нерафинированное рапсовое масло
ЭЖК-РПМ	Эфиры жирных кислот рафинированного подсолнечного масла
ЭЖК-НРП	Эфиры жирных кислот нерафинированного рапсового масла

#### ЛИТЕРАТУРА

- Litvinenko, V.; Tsvetkov, P.; Dvoynikov, M.; Buslaev, G. Barriers to implementation of hydrogen initiatives in the context of global energy sustainable development. *J. Min. Inst.* 2020, 244, 421. <https://doi.org/10.31897/pmi.2020.4.421>
- Pashkevich, M.; Bech, J.; Matveeva, V.; Alekseenko, A. Biogeochemical assessment of soils and plants in industrial, residential and recreational areas of Saint Petersburg. *J. Min. Inst.* 2020, 241, 125. <https://doi.org/10.31897/pmi.2020.1.125>
- Litvinenko, V.; Bowbrick, I.; Naumov, I.; Zaitseva, Z. Global guidelines and requirements for professional competencies of natural resource extraction engineers: Implications for ESG principles and sustainable development goals. *J. Clean. Prod.* 2022, 338, 130530. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130530>
- Athar, M.; Zaidi, S. A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8, 104523. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104523>
- Shishkova, I.; Stratiev, D.; Kolev, I.V.; Nenov, S.; Nedanovski, D.; Atanassov, K.; Ivanov, V.; Ribagin, S. Challenges in Petroleum Characterization—A Review. *Energies* 2022, 15, 7765. <https://doi.org/10.3390/en15207765>
- Ershov, M.A.; Savelenko, V.D.; Makhova, U.A.; Makhmudova, A.E.; Zuikov, A.V.; Kapustin, V.M.; Abdellatif, T.M.M.; Burov, N.O.; Geng, T.; Abdelkareem, M.A.; et al. Current Challenge and Innovative Progress for Producing HVO and FAME Biodiesel Fuels and Their Applications. *Waste Biomass Valorization* 2022, 14, 505–521. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01880-0>
- Ershov, M.A.; Savelenko, V.D.; Shvedova, N.S.; Kapustin, V.M.; Abdellatif, T.M.M.; Karpov, N.V.; Dutlov, E.V.; Borisanov, D.V. An evolving research agenda of merit function calculations for new gasoline compositions. *Fuel* 2022, 322, 124209. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124209>
- Tsvetkov, P. Climate Policy Imbalance in the Energy Sector: Time to Focus on the Value of CO<sub>2</sub> Utilization. *Energies* 2021, 14, 411. <https://doi.org/10.3390/en14020411>
- Sultanbekov, R.; Islamov, S.; Mardashov, D.; Beloglazov, I.; Hemmingsen, T. Research of the Influence of Marine Residual Fuel Composition on Sedimentation Due to Incompatibility. *J. Mar. Sci. Eng.* 2021, 9, 1067. <https://doi.org/10.3390/jmse9101067>
- Litvinenko, V.; Petrov, E.; Vasilevskaya, D.; Yakovenko, A.; Naumov, I.; Ratnikov, M. Assessment of the role of the state in the management of mineral resources. *J. Min. Inst.* 2023, 259, 95–111. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.100>

11. Ershov, M.; Potanin, D.; Guseva, A.; Abdellatif, T.M.M.; Kapustin, V. Novel strategy to develop the technology of high-octane alternative fuel based on low-octane gasoline Fischer-Tropsch process. *Fuel* 2020, 261, 116330. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116330>
12. Kuznetsova, T.; Politayeva, N.; Smyatskaya, Y.; Ivanova, A. Lemna Minor Cultivation for Biofuel Production. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2019, 272, 022058. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/272/2/022058>
13. Sverguzova, S.; Saponova, Z.; Zubkova, O.; Svyatchenko, A.; Shaikhieva, K.; Voronina, Y. Electric steelmaking dust as a raw material for coagulant production. *J. Min. Inst.* 2023, 260, 279–288. <https://doi.org/10.31897/PMI.2023.23>
14. Alalwan, H.A.; Alminshid, A.H.; Aljaafari, H.A.S. Promising evolution of biofuel generations. Subject review. *Renew. Energy Focus* 2019, 28, 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.12.006>
15. Kononchuk, O.; Alekseev, A.; Zubkova, O.; Udovitsky, V. Scientific Background for Processing of Aluminum Waste. *E3S Web Conf.* 2017, 21, 02003. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20172102003>
16. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Ivanov, M.; Dinkov, R.; Argirov, G.; Vasilev, S.; Yordanov, D. Validation of Diesel Fraction Content in Heavy Oils Measured by High Temperature Simulated Distillation and Physical Vacuum Distillation by Performance of Commercial Distillation Test and Process Simulation. *Appl. Sci.* 2022, 12, 11824. <https://doi.org/10.3390/app122211824>
17. Ershov, M.A.; Grigorieva, E.V.; Abdellatif, T.M.M.; Chernysheva, E.A.; Makhin, D.Y.; Kapustin, V.M. A new approach for producing mid-ethanol fuels E30 based on low-octane hydrocarbon surrogate blends. *Fuel Process. Technol.* 2021, 213, 106688. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106688>
18. Boutesteijn, C.; Drabik, D.; Venus, T.J. The interaction between EU biofuel policy and first- and second-generation biodiesel production. *Ind. Crops Prod.* 2017, 106, 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.067>
19. Janda, K.; Stankus, E. *Munich Personal RePEc Archive Biofuels Markets and Policies in Russia*; University Library of Munich: Munich, Germany, 2017.
20. Balajii, M.; Niju, S. Biochar-derived heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Environ. Chem. Lett.* 2019, 17, 1447–1469. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00885-x>
21. Pashkevich, M.A.; Kharko, P.A. The use of a composite mix to remove metals from acidic drainage waters at tailings facilities. *Obogashchenie Rud* 2022, 4, 40–47. <https://doi.org/10.17580/or.2022.04.07>
22. Cheremisina, E.; Cheremisina, O.; Ponomareva, M.; Bolotov, V.; Fedorov, A. Kinetic features of the hydrogen sulfide sorption on the ferro-manganese material. *Metals* 2021, 11, 90. <https://doi.org/10.3390/met11010090>
23. Murad, P.C.; Hamerski, F.; Corazza, M.L.; Luz, L.F.L.; Voll, F.A.P. Acid-catalyzed esterification of free fatty acids with ethanol: An assessment of acid oil pretreatment, kinetic modeling and simulation. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2018, 123, 505–515. <https://doi.org/10.1007/s1144-017-1335-3>
24. Lucena, I.L.; Saboya, R.M.A.; Oliveira, J.F.G.; Rodrigues, M.L.; Torres, A.E.B.; Cavalcante, C.L.; Parente, E.J.S.; Silva, G.F.; Fernandes, F.A.N. Oleic acid esterification with ethanol under continuous water removal conditions. *Fuel* 2011, 90, 902–904. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.022>
25. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; Nenov, S.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Kolev, I.; Ivanov, V.; Ribagin, S.; Atanassov, K.; et al. Prediction of petroleum viscosity from molecular weight and density. *Fuel* 2023, 331, 125679. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125679>
26. Chew, S.C.; Ali, M.A. Recent advances in ultrasound technology applications of vegetable oil refining. *Trends Food Sci. Technol.* 2021, 116, 468–479. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.001>
27. Gea, S.; Irvan, I.; Wijaya, K.; Nadia, A.; Pulungan, A.N.; Sihombing, J.L.; Rahayu, R. Bio-oil hydrodeoxygenation over acid activated-zeolite with different Si/Al ratio. *Biofuel Res. J.* 2022, 9, 1630–1639. <https://doi.org/10.18331/BRJ2022.9.2.4>
28. Silitonga, A.S.; Masjuki, H.H.; Mahlia, T.M.I.; Ong, H.C.; Atabani, A.E.; Chong, W.T. A global comparative review of biodiesel production from jatropha curcas using different homogeneous acid and alkaline catalysts: Study of physical and chemical properties. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013, 24, 514–533. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.044>
29. Raita, M.; Champreda, V.; Laosiripojana, N. Biocatalytic ethanolysis of palm oil for biodiesel production using microcrystalline lipase in tert-butanol system. *Process Biochem.* 2010, 45, 829–834. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.02.002>
30. Salisbury, C.; O’Cathain, A.; Edwards, L.; Thomas, C.; Gaunt, D.; Hollinghurst, S.; Nicholl, J.; Large, S.; Yardley, L.; Lewis, G.; et al. Effectiveness of an integrated telehealth service for patients with depression: A pragmatic randomised controlled trial of a complex intervention. *Lancet Psychiatry* 2016, 3, 515–525. [https://doi.org/10.1016/S2215-0366\(16\)00083-3](https://doi.org/10.1016/S2215-0366(16)00083-3)
31. Eremeeva, A.M.; Kondrasheva, N.K.; Khasanov, A.F.; Oleynik, I.L. Environmentally Friendly Diesel Fuel Obtained from Vegetable Raw Materials and Hydrocarbon Crude. *Energies* 2023, 16, 2121. <https://doi.org/10.3390/en16052121>
32. de Oliveira, V.F.; Parente, E.J.S.; Manrique-Rueda, E.D.; Cavalcante, C.L.; Luna, F.M.T. Fatty acid alkyl esters obtained from babassu oil using C1–C8 alcohols and process integration into a typical biodiesel plant. *Chem. Eng. Res. Des.* 2020, 160, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.05.028>
33. Oloyede, C.T.; Jekayinfa, S.O.; Alade, A.O.; Ogunkunle, O.; Laseinde, O.T.; Adebayo, A.O.; Abdulkareem, A.I.; Smaism, G.F.; Fattah, I.M.R. Synthesis of Biobased Composite Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production Using Simplex Lattice Design Mixture: Optimization Process by Taguchi Method. *Energies* 2023, 16, 2197. <https://doi.org/10.3390/en16052197>
34. Kondrasheva, N.; Eremeeva, A. Production of biodiesel fuel from vegetable raw materials. *J. Min. Inst.* 2023, 260, 248–256. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.15>
35. Lugani, Y.; Rai, R.; Prabhu, A.A.; Maan, P.; Hans, M.; Kumar, V.; Kumar, S.; Chandel, A.K.; Sengar, R.S. Recent advances in bioethanol production from lignocelluloses: A comprehensive review with a focus on enzyme engineering and designer biocatalysts. *Biofuel Res. J.* 2020, 7, 1267–1295. <https://doi.org/10.18331/BRJ2020.7.4.5>
36. Belozertseva, N.E.; Bogdanov, I.A.; Altynov, A.A.; Balzhanova, A.T.; Belinskaya, N.S.; Kirgina, M.V. Selection of the most beneficial raw materials for the synthesis of biodiesel from a standpoint of its yield and physicochemical properties. *Proc. Univ. Appl. Chem. Biotechnol.* 2020, 10, 114–123. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-114-123>
37. Fadhil, A.B.; Abdulahad, W.S. Transesterification of mustard (*Brassica nigra*) seed oil with ethanol: Purification of the crude ethyl ester with activated carbon produced from de-oiled cake. *Energy Convers. Manag.* 2014, 77, 495–503. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.10.008>

38. Pinnarat, T.; Savage, P.E. Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. *J. Supercrit. Fluids* 2010, 53, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.02.008>
39. Santana, H.S.; Tortola, D.S.; Reis, É.M.; Silva, J.L.; Taranto, O.P. Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: Experimental and simulation studies. *Chem. Eng. J.* 2016, 302, 752–762. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.122>
40. Veljković, V.B.; Biberdžić, M.O.; Banković-Ilić, I.B.; Djalović, I.G.; Tasić, M.B.; Nježić, Z.B.; Stamenković, O.S. Biodiesel production from corn oil: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018, 91, 531–548. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.024>
41. Natarajan, Y.; Nabera, A.; Salike, S.; Dhanalakshmi Tamilkkuricil, V.; Pandian, S.; Karuppan, M.; Appusamy, A. An overview on the process intensification of microchannel reactors for biodiesel production. *Chem. Eng. Process.-Process Intensif.* 2019, 136, 163–176. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.12.008>
42. Permyakova, I.A.; Vol'khin, V.V.; Kazakov, D.A.; Kaczmarski, K.; Kudryashova, O.S.; Sukhoplecheva, E.A. Phase Equilibria in Triacylglycerols–Ethanol–Oleic Acid–Aethyl Oleate Quasi-Quaternary System. *Eurasian Chem. J.* 2014, 16, 257–264. <https://doi.org/10.18321/ectj6>
43. Golubev, V.; Litvinova, T. Dynamic simulation of industrial-scale gibbsite crystallization circuit. *J. Min. Inst.* 2021, 247, 88–101. <https://doi.org/10.31897/PMI.2021.1.10>
44. Raupov, I.; Burkhanov, R.; Lutfullin, A.; Maksyutin, A.; Lebedev, A.; Safiullina, E. Experience in the Application of Hydrocarbon Optical Studies in Oil Field Development. *Energies* 2022, 15, 3626. <https://doi.org/10.3390/en15103626>
45. Cheremisina, O.; Litvinova, T.; Sergeev, V.; Ponomareva, M.; Mashukova, J. Application of the Organic Waste-Based Sorbent for the Purification of Aqueous Solutions. *Water* 2021, 13, 3101. <https://doi.org/10.3390/w13213101>
46. Povarov, V.; Efimov, I. Use of the UNIFAC model in the calculation of physicochemical properties of ecotoxicants for technological and ecoanalytical purposes. *J. Min. Inst.* 2023, 260, 238–247. <https://doi.org/10.31897/PMI.2023.41>
47. Gerasimov, A.; Ustinov, I.; Zyryanova, O. Use of clay-containing waste as pozzolanic additives. *J. Min. Inst.* 2023, 260, 313–320. <https://doi.org/10.31897/PMI.2023.33>
48. Alhassan, F.H.; Uemura, Y. Isopropanolysis of Cottonseed Oil to Biodiesel via Potassium Hydroxide Catalyst. *Procedia Eng.* 2016, 148, 473–478. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.475>
49. Encinar, J.M.; González, J.F.; Rodríguez, J.J.; Tejedor, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with ethanol. *Energy Fuels* 2002, 16, 443–450. <https://doi.org/10.1021/ef010174h>
50. Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J. Optimization of Brassica carinata oil methanolysis for biodiesel production. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2005, 82, 899–904. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1162-6>
51. Crapiste, G.H.; Brevedan, M.I.V.; Carelli, A.A. Oxidation of sunflower oil during storage. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1999, 76, 1437–1443. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0181-5>
52. García-Martín, J.F.; Barrios, C.C.; Alés-Álvarez, F.J.; Dominguez-Sáez, A.; Alvarez-Mateos, P. Biodiesel production from waste cooking oil in an oscillatory flow reactor. Performance as a fuel on a TDI diesel engine. *Renew. Energy* 2018, 125, 546–556. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.002>
53. Knerelman, E.I.; Yarullin, R.S.; Davydova, G.I.; Startseva, G.P.; Churkina, V.Y.; Matkovsky, P.E.; Aldoshin, S.M. Comparative features of the infrared spectra C18-carboxic acids, their methyl esters (biodiesel) and triglycerides (vegetable oils). *Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ.* 2008, 6, 68–78.
54. Sultanova, G.I.; Sayfetdinova, G.A.; Rakhmatullina, A.P.; Akhmedyanova, R.A.; Liakumovich, A.G. Effect of potassium salts of stearic and oleic acids on the emulsion copolymerization of styrene and alpha-methylstyrene. *Bull. Kazan Technol. Univ.* 2006, 2, 67–71.
55. Gomes, M.G.; Santos, D.Q.; De Morais, L.C.; Pasquini, D. Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. *Fuel* 2015, 155, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.012>