



## БИОДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО. ЧАСТЬ I. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Мазанов<sup>1</sup> С.В., Гумеров<sup>1</sup> Ф.М., Усманов<sup>1</sup> Р.А., Габитова<sup>1</sup> А.Р.,  
Зарипов<sup>1</sup> З.И., Варфоломеев<sup>2</sup> С.Д., Вольева<sup>2</sup> В.Б., Шаповалов<sup>3</sup> Ю.А.

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
г. Казань, Россия

<sup>2</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы,  
Республика Казахстан  
serg989@yandex.ru

**Резюме:** ЦЕЛЬ. Представленная работа ставит перед собой цель анализа реалий и перспектив использования рабочих сред при получении биодизельного топлива, включающих в себя сверхкритическое флюидное состояние. МЕТОДЫ. Рассмотрены методы получения биодизельного топлива, включающие в себя метод переэтерификации, как наиболее распространенный, а также методы пиролиза и совместного процесса гидролиза и этерификации. РЕЗУЛЬТАТЫ. Рассмотрены традиционные (промышленно используемые способы получения биодизельного топлива), а также способы с участием сверхкритических флюидных сред в своей основе. Наряду с описанием состояния дел по обсуждаемой проблематике в мире приводятся и результаты собственных исследований, реализованных авторским коллективом настоящей статьи. Обращено внимание на перспективность ультразвукового эмульгирования реакционной смеси и использования гетерогенных катализаторов в целях смягчения сверхкритических флюидных условий осуществления процесса получения биодизельного топлива и энергосбережения. Обсуждены также условия получения биодизельного топлива без свободного глицерина и преобразования его в топливную составляющую. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Переэтерификация, осуществляемая в сверхкритических флюидных условиях, предоставляет значимые преимущества в сопоставлении с традиционным процессом и, особенно, в части возможности использования разнообразного и, в том числе, низкокачественного сырья, облегчает процедуру выделения конечного продукта и, наконец, делает возможным переход от относительно маломасштабных реализаций с реакторами периодического действия к высокопроизводительным установкам с проточными реакторами.

**Ключевые слова:** биодизельное топливо; переэтерификация; сверхкритические флюиды; эфиры жирных кислот.

**Для цитирования:** Мазанов С.В., Гумеров Ф.М., Усманов Р.А., Габитова А.Р., Зарипов З.И., Варфоломеев С.Д., Вольева В.Б., Шаповалов Ю.А. Биодизельное топливо. Часть I. Способы получения // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2022. Т.24. № 4. С. 16-49. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-4-16-49.

## BIODIESEL FUEL. PART I. METHODS OF OBTAINING

SV. Mazanov<sup>1</sup>, FM. Gumerov<sup>1</sup>, RA. Usmanov<sup>1</sup>, AR. Gabitova<sup>1</sup>,  
ZI. Zaripov<sup>1</sup>, SD. Varfolomeev<sup>2</sup>, VB. Vol'eva<sup>2</sup>, YuA. Shapovalov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

<sup>2</sup> Institute of Biochemical Physics N.M. Emanuel RAS, Moscow, Russia

<sup>3</sup> Kazakh National University named al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan  
serg989@yandex.ru

**Abstract:** THE PURPOSE. The presented work aims to analyze the realities and prospects for the use of working media in the production of biodiesel fuel, including the supercritical fluid state. METHODS. Methods for obtaining biodiesel fuel are considered, including the method of transesterification, as the most common, as well as methods of pyrolysis and the combined process

of hydrolysis and esterification. **RESULTS.** Traditional (industrially used methods for producing biodiesel fuel), as well as methods involving supercritical fluid media at their core, are considered. Along with a description of the state of affairs on the issues under discussion in the world, the results of our own research carried out by the team of authors of this article are also presented. Attention is drawn to the prospects of ultrasonic emulsification of the reaction mixture and the use of heterogeneous catalysts in order to mitigate supercritical fluid conditions for the process of obtaining biodiesel fuel and save energy. The conditions for obtaining biodiesel fuel without free glycerol and converting it into a fuel component are also discussed. **CONCLUSION.** Transesterification carried out under supercritical fluid conditions provides significant advantages over the traditional process and, especially in terms of the possibility of using a variety of raw materials, including low-quality ones, facilitates the procedure for isolating the final product and, finally, makes it possible to switch from relatively small-scale implementations with batch reactors to high-performance plants with flow reactors.

**Keywords:** biodiesel fuel; interesterification; supercritical fluids; fatty acid esters.

**For citation:** Mazanov SV., Gumerov FM., Usmanov RA., Gabitova AR., Zaripov ZI., Varfolomeev SD., Vol'eva VB., Shapovalov YuA. Biodiesel fuel. Part I. Methods of obtaining. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2022; 24(4):16-49. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-4-16-49.

### Введение

Резкий рост потребления углеводородного топлива на фоне высоких темпов снижения его запасов, ощутимых экологических последствий от использования этих сред, энергетической зависимости значительного количества стран, а также факта перепроизводства в сфере сельского хозяйства вызвали вполне обоснованную тенденцию в науке и технологии к поиску и освоению возобновляемых источников энергии на основе переработки биологического сырья [1, 2].

К сведению, количество потребляемой в мире энергии непрерывно растет (рис. 1) [3]. Если в 1980 г. доля электроэнергии, производимой на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в мире, составляла лишь 1 % от общего объема производства электроэнергии, то, согласно прогнозам, к 2020 г. она может достигнуть 13 %, а в 2060 г. – 33 %. По данным Министерства энергетики США, в этой отдельно взятой стране в 2020 г. объем производства электроэнергии на базе ВИЭ может достигнуть 22 % при 11 % в 2010 году. Подобное увеличение (для производства тепловой и электрической видов энергии) планируется и в странах Европейского Союза (с 11 % в 2010 г. до 23 % в 2020 г.). Также США имеют план [4] замены половины нефтяного дизельного топлива на биодизельное, ориентированный на 2022 год.

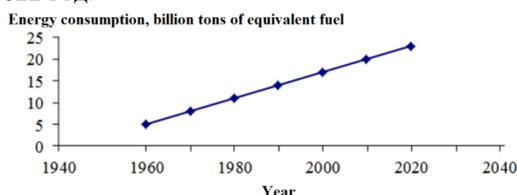


Рис. 1. Потребление энергии в мире [3].

Fig. 1. Energy consumption in the world [3].

До 90-х годов прошлого столетия биодизельное топливо, производимое в основном из рафинированных растительных масел и сравнительно дорогое, не могло конкурировать с традиционным дизельным топливом. Однако, в дальнейшем на фоне роста стоимости нефти, а соответственно и стоимости традиционного дизельного топлива, его возобновляемая альтернатива стала приобретать конкурентоспособность. Проблема глобального потепления делает использование биодизельного топлива еще более привлекательным, поскольку в этом случае согласно [5-7] выбросы CO<sub>2</sub> в атмосферу сокращаются на 78 %. Кроме того, при сжигании биодизельного топлива образуется меньшее количество CO, SO<sub>x</sub> и несгоревших углеводородов; при сгорании выделение солей тяжёлых металлов и сажи сокращается на 30 % и 50 %, соответственно; в случае протечек в почву быстро разлагается (3 недели) и не оказывает длительного негативного воздействия на окружающую среду, что в совокупности с потенциалом стабильного возобновляемого

источника энергии делает интерес к разработке эффективных технологий производства биодизельного топлива в мире исключительно высоким.

### 1. Традиционные методы получения биодизельного топлива и его модификации, проблемы и пути их решения

Биодизельное топливо – топливо, состоящее из моноалкильных эфиров длинноцепочных жирных кислот, получаемых преимущественно посредством реакции переэтерификации химически реагирующего растительного масла или животного жира в спиртовой среде (метанол, этанол и др.) [8]. Как правило, переэтерификация – обратимая реакция, состоящая из трех последовательных и обратимых реакций, где формируются диглицериды и моноглицериды жирных кислот в качестве промежуточных продуктов. Поскольку эти реакции обратимы, то большее количество спирта, чем требуется по стехиометрии уравнения, приводит к сдвигу равновесия реакции в сторону получения больших значений эфиров жирных кислот [9].

Традиционный промышленно реализованный метанолиз триглицеридов жирных кислот (ТЖК) с гидроксидом натрия или калия в качестве катализатора (рис. 2), как правило, осуществляется при атмосферном давлении, температуре 60 °С и мольном соотношении метанол/масло, равном 6:1 [10]. Последнее в два раза превосходит стехиометрическое значение.

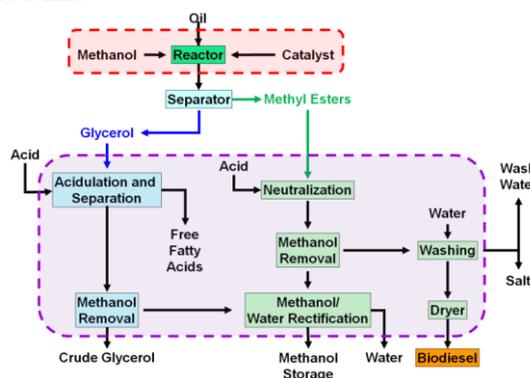


Рис. 2. Схема традиционного процесса получения биодизельного топлива [10]. Fig. 2. Scheme of the traditional process for obtaining biodiesel fuel [10].

Реакция осуществляется в двухфазной области «жидкость-жидкость». Для достижения 90-98 % конверсии ТЖК на установке периодического действия требуется не менее 1,5-4,0 ч [5,10], что связано с плохой смешиваемостью исходных реагентов, относительно малой площадью контакта фаз и, как следствие, низкой скоростью химической реакции. На этапах последующей нейтрализации щелочи и очистки продукта потребляется большое количество воды и, соответственно, формируются значительные объемы сточных вод, что требует существенных усилий в части удовлетворения экологическим требованиям и, как следствие, крайне негативно сказывается на энергетике процесса в целом. И наконец, как было отмечено выше, традиционный процесс высокочувствителен к качеству сырья и требует использования рафинированных, а соответственно, дорогостоящих растительных масел с влагосодержанием, не превышающим 0,06 % об и с содержанием свободных жирных кислот (СЖК) не более 0,5 % масс. [11]. В итоге, технология избыточно многостадийна, а себестоимость конечного продукта на 10-15 % превышает себестоимость нефтяного дизельного топлива [12]. Эту проблему во многих странах пока решают только одним способом – государственными дотациями того или иного вида. В результате чего, к примеру, на АЗС в Австрии, Германии и Чехии биодизельное топливо часто продается по той же цене, что и нефтяное дизельное топливо, а иногда и дешевле.

Приведенные недостатки традиционного метода явились причиной и основанием для широкомасштабных исследований в направлениях изучения новых подходов и разработки более эффективных технологий получения биодизельного топлива. К примеру, в работе [13] в рамках реакции переэтерификации, вместо гомогенного катализатора, являющегося причиной значительных энергозатрат на этапе его выделения из продукта реакции, использован гетерогенный катализатор, не формирующий подобных издержек. Речь идет о мезопористых мезофазных алюмосиликатных материалах. Исходное сырье (99,9 % этанол и растительное масло) при мольном соотношении 6:1 смешивали в аппарате с вихревым слоем ферромагнитных частиц. Нагрев производили путем воздействия на реагенты

электромагнитными волнами сверхвысокой частоты с частотой облучения 2,45 ГГц и мощностью магнетрона 600 Вт. Время реакции составило 6–8 мин., при этом смесь нагревалась до 60 – 73 °С. Конечный выход этиловых эфиров жирных кислот (ЭЭЖК) по этой методике составил 98 %.

В целом, исследования гетерогенного катализа при получении биодизельного топлива в температурных интервалах традиционного промышленно реализуемого процесса показали, что анион (ОН-) обменные смолы [14-16] и катион (-SO<sub>3</sub>H) обменные смолы [17-19] являются перспективными катализаторами. Катализ периодической переэтерификации триолеина этанолом при молярном соотношении 20:1 и 50 °С с использованием 4 г ионообменных смол ОН (РА306) был использован для достижения более чем 98 % выхода этиловых эфиров жирных кислот через 5 ч реакции без дезактивации катализатора [14].

Другое исследование [15] также показало, что 70 % выход метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) был достигнут после 0,18 ч реакции для непрерывного метанолиза кокосового масла с использованием ОН-анионообменной смолы при мольном соотношении метанола к маслу 6:1 и 60 °С без дезактивации катализатора после 10 циклов. Не сообщалось о дезактивации катализатора при переэтерификации соевого масла метанолом с 3 г ОН-анионообменной смолы (BRI), где для достижения выхода МЭЖК в количестве 97,3 % потребовалось 4 часа при мольном соотношении метанола к соевому маслу 150:1 и 80 °С [16].

В работе [20] осуществлен иной способ получения эфиров жирных кислот (ЭЖК) - пиролиз растительного масла. Каталитический крекинг пальмового масла был осуществлен в микрореакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении и температурах реакции 350-450 °С. В качестве катализаторов были использованы высококремнеземный цеолит HZSM-5, цеолит β и ультрастабильный цеолит Y. Из этих трех катализаторов наибольшая конверсия, равная 99 %, получена в случае применения катализатора HZSM-5 в рамках реакции, осуществленной при температуре 350 °С. Но, при этом, в продукте реакции оказалось лишь 5 % эфиров жирных кислот. Тогда как, в случае использования ультрастабильного цеолита Y в рамках реакции, осуществленной при t=350 °С, величине конверсии в 45,4 % отвечает максимальное (14,4 %) содержание биодизельного топлива в продукте реакции.

Помимо получения биодизельного топлива из съедобных растительных масел, набирает популярность и использование в качестве сырья непищевых и отработанных растительных и животных масел, а также микроводорослей. Условно, непищевое сырье, применимое в процессе реакции переэтерификации наглядно показано на рисунке 3.

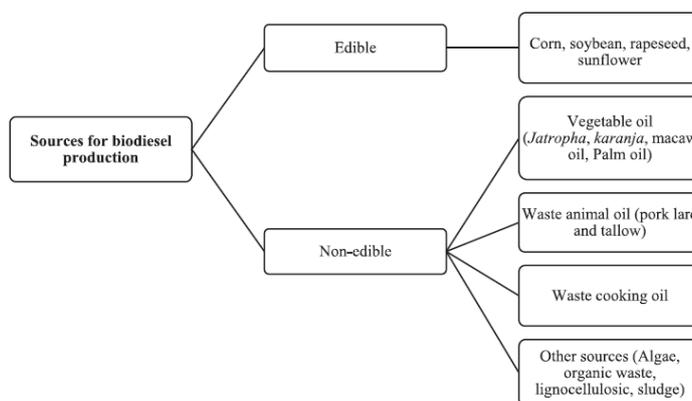


Рис. 3. Различные способы производства биодизельного топлива. Fig. 3. Different sources for biodiesel production.

Namze и др. [21] оценили влияние концентрации катализатора, температуры реакции и мольного соотношения спирта к маслу на выход полученного биодизельного топлива из отработанных растительных масел. Они получили максимальный выход биотоплива (99,38 % масс.) при 1,4 % масс. загрузки катализатора, температуре реакции 65 °С и мольном соотношении 7,5:1. В исследовании Gurunathan и Ravi [22] получение биодизельного топлива из отработанных растительных масел оценивали с использованием гетерогенного катализатора – кальцинированного нанокompозита из оксида цинка, легированного медью. Максимальный выход биодизельного топлива составлял 97,71% масс. при концентрации нанокатализатора 12% масс., объемном соотношении масла к метанолу 1:8, температуре реакции 55 °С при длительности реакции - 50 мин. Maneerung и др. [23] для производства биодизельного топлива использовали кальцинированный куриный помет в качестве

катализатора CaO с высокой каталитической активностью. Выход метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) составлял 90 % при 7,5 % масс. катализатора, мольном соотношении метанола к маслу 15:1 и температуре реакции 65 °С.

Некоторые другие работы по получению биодизельного топлива в промышленно используемых условиях приведено в таблице 1.

Таблица 1

Данные о производстве биодизельного топлива из различных неприщевых растительных масел

Непищевые растительные масла	Тип катализатора	Концентрация катализатора (%)	Спирт	Мольное соотношение	t, °С	Время	Выход, % масс	Источник
Ятрофа	КОН/кальцинированные кости животных отходов	6	Метанол	9:1	70	3 ч	96,1	[24]
Отработанное растительное масло	Яичная скорлупа	3.5	Метанол	22.5:1	65±5	5.5 ч	91	[25]
Пальмовое	SrO	5	Этанол	12:1	80	3 ч	98,2	[26]
Касторовое	КОН	1	Метанол	9:1	60	0.5 ч	95	[27]
Касторовое	КОН	1.25	Метанол	12:1	60	1 ч	94,9	[28]
Папайя	NaOH	0.95	Метанол	9,5:1	62,33	3.30 мин	99,9	[29]
Масло косточек плодов косточковых	КОН	6	Метанол	6:1	55	1 ч	95,8	[30]
Масло каранджи	γ- алюминий	1	Метанол	9:1	50	50 мин	69,3	[31]
Рапсовое	25 % масс пропитанный калием Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	4.5	Метанол	7:1	65	2 ч	96,1	[32]

## 2. Методы получения биодизельного топлива с использованием рабочих сред в сверхкритическом флюидном (СКФ) состоянии, проблемы и пути их решения

### 2.1. Одностадийный процесс переэтерификации, осуществляемый в СКФ условиях

#### 2.1.1. СКФ как среда для осуществления реакции переэтерификации

В настоящее время одним из наиболее перспективных подходов к получению биодизельного топлива является осуществление реакции переэтерификации в субкритических флюидных (СБКФ) и сверхкритических флюидных (СКФ) условиях реакционной смеси. Японские ученые S. Saka и D. Kusdiana [33] оказались первыми, кто осуществил реакцию переэтерификации в СКФ условиях реакционной смеси. Переэтерификация рапсового масла в среде метанола в отсутствие катализатора осуществлена авторами при  $t=350$  °С, в диапазоне давлений 19-45 МПа, в процессе длительностью до 240 сек, при мольном соотношении «спирт/масло» 42:1. Максимальная конверсия рапсового масла в метиловые эфиры жирных кислот составила 95 %. СКФ процесс получения биодизельного топлива, предложенный японскими авторами, менее стадийен, нежели то, что имеет место в традиционном процессе (рис. 4).

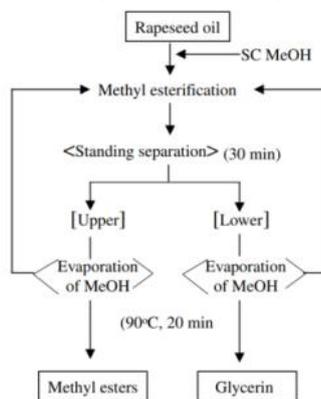


Рис. 4. Схема получения биодизельного топлива в СКФ условиях реакционной смеси.

Fig. 4. Scheme for obtaining biodiesel fuel in SCF conditions of the reaction mixture.

Сокращение количества этапов в рамках технологии получения биодизельного топлива при осуществлении реакции в СКФ условиях обусловлено и тем фактом, что в этом случае отсутствует потребность в предварительной обработке исходного сырья в целях удаления свободных жирных кислот (СЖК) и влаги [5,34,35]. В СБКФ и СКФ условиях практически любое количество СЖК, причем быстрее ТЖК, превращается в МЭЖК [36-38]. Нечто подобное можно высказать и относительно присутствия воды в исходном масле. К примеру, в работе [34] отмечается, что даже в присутствии 35 % H<sub>2</sub>O в процессе СКФ переэтерификации, осуществленной при  $t=350$  °С и мольном соотношении «метанол/масло», равном 42:1, полная конверсия рапсового масла в МЭЖК достигается всего лишь за 4 мин. Однако, в случае 50 % содержания воды и увеличения длительности процесса, реакция гидролиза начинает значимо конкурировать с реакцией переэтерификации и инициирует снижение выхода конечного продукта. Учитывая тот факт, что 50 % водный раствор масла лишь с большой натяжкой можно отнести к готовому к применению и приемлемому сырью, то закономерен вывод о том, что переэтерификация в СКФ условиях вполне пригодна для использования отработанных растительных масел и других низкокачественных, а стало быть, дешевых видов сырья. Другими авторами [39] в рамках исследования реакции переэтерификации соевого масла в средах метанола и этанола в СКФ условиях реакционной смеси повышенное внимание уделено влиянию воды на уровень конверсии масла в ЭЖК. Исходную смесь (метанол/этанол - соевое масло) в мольном соотношении 40:1 с постепенным добавлением воды (от 0 до 10 % масс) смешивали в смесителе до получения гомогенной дисперсной фазы. Эксперименты проводились при температурах 250 – 350 °С и давлении 20 МПа. В результате проведенных исследований авторы пришли к выводу о том, что наличие воды не уменьшает концентрацию эфиров жирных кислот в продукте реакции, а даже наоборот приводит к их увеличению.

Снижение длительности процесса получения биодизельного топлива за счет сокращения численности этапов технологической схемы еще более усиливается благодаря высокой скорости химической реакции в СКФ условиях. Согласно [40] значения константы скорости реакции для случаев необратимых реакций первого порядка: с кислотным катализатором (и степенью конверсии триглицеридов жирных кислот в 97 %); с щелочным катализатором (97 %); с кислотным гетерогенным катализатором (94 %) и, осуществленного в некаталитическом варианте в СКФ условиях (98 %), соответственно, равны:  $2.43 \cdot 10^{-4}$ , с<sup>-1</sup>;  $2.08 \cdot 10^{-4}$ , с<sup>-1</sup>;  $2.60 \cdot 10^{-4}$ , с<sup>-1</sup>;  $3.26 \cdot 10^{-3}$ , с<sup>-1</sup>. В первых трех случаях речь идет о реакциях, осуществленных в традиционных условиях. Высокая степень конверсии при минимальной длительности реакции может иметь место только при условии полной смешиваемости реагентов, достигаемой именно при переходе к СКФ условиям. Дополнительно также стоит отметить, что в СКФ состоянии диэлектрическая проницаемость метанола уменьшается и приближается к диэлектрической проницаемости масла и, следовательно, обе становятся растворимыми друг в друге [41]. Таким образом, ограничения массопереноса, связанные с условиями окружающей среды, могут быть преодолены СКФ условиями для реакционной среды.

Приведенные выше сопоставления дают основание полагать, что переэтерификация триглицеридов жирных кислот в сверхкритических флюидных условиях является привлекательной альтернативой гомогенным каталитическим реакциям, реализуемым в традиционных условиях. Но, в то же самое время необходимо обратить внимание и на то, что в этом случае для достижения максимальных значений конверсии и скорости преобразования реагентов в МЭЖК необходимы высокие температуры (320-350 °С), высокие давления (19-45 МПа) и высокие значения соотношения «метанол/масло» (42:1 и более) [33,36,42,43]. При осуществлении реакций в подобных условиях требуются не только дорогостоящий реактор, но и эффективные схемы рекуперации тепла и, в целом, энергосбережения. Становятся особо важными мероприятия, призванные решать проблемы безопасности труда. А высокие значения соотношения «метанол/масло» требуют значительных энергозатрат на этапе восстановления избыточного метанола и его возвращения на рецикл. Как следствие, окончательные выводы относительно жизнеспособности процесса получения биодизельного топлива с реакцией, осуществляемой в СБКФ или СКФ условиях, могут быть сделаны лишь на основе сопоставительного технико-экономического анализа обсуждаемых процессов: традиционного с щелочным катализатором и некаталитического, для которых решение проблем СКФ состояния может быть дополнено рядом модифицирующих технологию факторов, таких, к примеру, как ультразвуковое эмульгирование реакционной смеси, использование соразтворителя среды реакции, гетерогенного катализатора, проточного реактора, оптимального принципа его

нагрева и других факторов, некоторые из которых подробно будут рассмотрены в рамках данного обзора.

### 2.1.3. Некаталитическая реакция переэтерификации, осуществляемая в СКФ условиях. Влияние основных факторов на эффективность реакции переэтерификации

Как было упомянуто ранее, для конкурентоспособности рассматриваемой технологии на начальном этапе представляются важными снижение режимных параметров осуществления процесса, уменьшение количества используемого спирта, а где-то и использование, к примеру, более совершенного способа нагрева реакционной смеси. Рассмотрим влияние каждого фактора в отдельности.

1. *Температура.* Температура значимым образом влияет на скорость химического превращения и степень завершенности обсуждаемой реакции. Причем, именно, более высоким температурам соответствуют более высокие значения скорости (рис. 5) и степени завершенности реакции, что обуславливает целесообразность движения по этой траектории.

Эта взаимосвязимость особенно очевидна в СКФ области состояния. К примеру, при  $P=28,0$  МПа и соотношении «метанол/масло» 42:1, а также росте температуры с 210 °С до 280 °С константа скорости реакции переэтерификации увеличивается до 7 раз [5]. При постоянных значениях давления и соотношения «метанол/масло» в диапазоне температур 200-350 °С, что предпочтительным образом отвечает СКФ-состоянию бинарной системы, содержание МЭЖК в продукте реакции увеличивается до 2-3 раз [5]. Увеличиваются выход продукта и конверсия, снижается длительность химической реакции.

Вместе с тем, даже в температурном диапазоне 320-350 °С может иметь место термическая деградация ненасыщенных жирных кислот [44], что в конечном итоге может отрицательно сказаться на содержании МЭЖК в продукте реакции. Этот эффект будет существенным образом проявляться, прежде всего, в том случае, когда сырье изобилует ненасыщенными жирными кислотами, как это, к примеру, имеет место для соевого масла (более 80 %) [45]. Соответственно, появляется новый фактор, указывающий на целесообразность выбора исходного сырья с преимущественным содержанием ГЖК при минимальном присутствии ненасыщенных жирных кислот. В итоге в случае увязывания понятия подходящей температуры с максимальным присутствием МЭЖК в продукте реакции, в качестве оптимальной температуры рассматривается значение в 270 °С и ниже [45]. В то же время в работе [40] отмечается, что частичная термическая деградация ненасыщенных жирных кислот увеличивает стойкость биодизельного топлива к окислению и в целом при хранении.

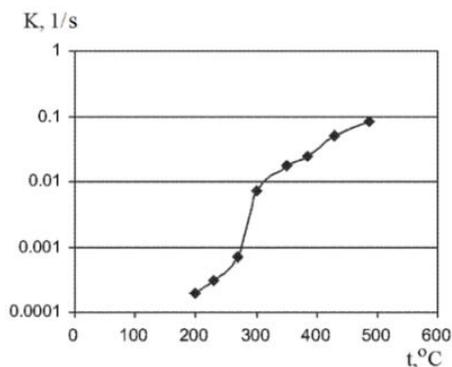


Рис. 5. Температурная зависимость константы скорости реакции переэтерификации рапсового масла, осуществляемой в СбКФ и СКФ условиях для соотношения «метанол/масло», равного 42:1 [37,41].

В работе [46] представлены результаты осуществления реакции переэтерификации рапсового масла в средах метанола и этанола в СКФ условиях реакционной смеси. Эксперименты осуществлены при температурах 250, 300 и 350 °С, давлениях 8, 10 и 12 МПа с длительностью реакции в 7, 15 и 30 мин. Для метанольной среды максимальная конверсия рапсового масла в 93 % получена при  $t=350$  °С,  $P=12$  МПа и длительности реакции - 15 мин. Увеличение длительности реакции до 30 мин в тех же самых условиях приводит к снижению конверсии до 89,9%. Минимальная конверсия в 13,8 % зафиксирована при  $t=250$  °С,  $P=8$  МПа и длительности реакции в 7 мин. При использовании этанола максимальная конверсия (93,22 %) получена при  $t=350$  °С,  $P=12$  МПа и длительности реакции 30 мин.

Чтобы понизить температуру реакции, сохранив при этом фазовое состояние реакционной системы, необходимо понизить значение критической температуры этой самой системы, что в свою очередь можно сделать через увеличение соотношения «метанол/масло» или добавление инертного соразтворителя к метанолу.

В рамках интерпретации подобной взаимозависимости через анализ влияния величины соотношения «метанол/масло» на условия достижения состояния полной смешиваемости реагентов в работе [5] отмечается, что реакционная смесь, частично смешиваемая при 350 °С и мольном соотношении, равном 24:1, становится полностью смешиваемой даже при 150 °С (157 °С) и соотношении 40:1 (65:1).

2. *Давление.* Касательно влияния давления на итоговые характеристики процесса получения ЭЖК, на фоне оценки этого эффекта как недостаточно изученного [5] или незначительного [37], имеется и мнение [37] о целесообразности осуществления СКФ - перэтерификации в диапазоне давлений 10-20 МПа.

3. *Мольное соотношение.* И все же, наиболее значимым для экономики обсуждаемого процесса фактором является величина соотношения «метанол/масло». Приемлемые степени конверсии исходного сырья в МЭЖК в рамках реакции, осуществляемой в СКФ-условиях, в большинстве случаев [5, 10, 33-35, 37, 47-49] были достигнуты при значениях мольного соотношения, близких к 42:1 или выше [42, 43]. При этом в работе [48] отмечено, что выход ЭЭЖК оставался постоянным, когда мольное соотношение было увеличено с 42:1 до 60:1. Это наблюдение объясняется следующим образом: этанол и масло в нормальных условиях практически не смешиваются, но с ростом температуры диэлектрическая проницаемость этанола уменьшается, а, следовательно, уменьшается и ее полярность. Благодаря этому растворимость неполярных соединений и масла, в том числе, в этаноле увеличивается. Таким образом, в СКФ условиях масло существенно лучше растворяется в этаноле. Когда мольное соотношение «этанол/масло» достигает значения 42:1, этанол и масло образуют гомогенную смесь. В результате увеличивавшаяся с ростом соотношения скорость реакции достигает некоего предельного при прочих равных условиях значения именно при соотношении 42:1. Как следствие, дальнейшее увеличение количества этанола и не приводит к увеличению количества ЭЭЖК.

Увеличение соотношения «метанол/масло» ведет к росту количества используемого в процессе метанола. Увеличивается и критическое давление бинарной смеси «метанол/масло», а соответственно, и реакционное давление. Как следствие, требуется оборудование больших размеров и, рассчитанное на более высокие значения давления, что в свою очередь обуславливает более высокие капитальные затраты. В части эксплуатационных затрат существенно возрастают энергозатраты на нагрев реагентов и восстановление избыточного метанола с его последующим возвращением на рецикл. В работе [5] приводятся результаты оценок, согласно которым при осуществлении реакций в СКФ-условиях издержки, связанные с рециклом избыточного метанола, превышают энергозатраты на перекачку и нагрев реагентов. А если добавить к этому и экологические проблемы, формируемые также и прежде всего значительными объемами метанола в рецикле, то становится очевидной целесообразность поиска и исследования путей снижения вышеотмеченного соотношения.

Редкие, но имеющие место примеры [43, 49] достижения приемлемых степеней конверсии при малых значениях соотношения «метанол/масло» отражены в таблице 2. Результаты [49], воспринятые первоначально [40] как неожиданные и удивительные, инициировали многочисленные лабораторные исследования в части поиска объяснений и в настоящем начинают подкрепляться новыми фактами [42, 43].

Таблица 2

Характеристики реакции перэтерификации, осуществленной в СБКФ и СКФ условиях, обосновывающие возможность осуществления реакции при пониженных значениях соотношения «метанол/масло»

Режим работы \ Условия	t, °С	P, МПа	Мольн. соотнош. «метанол/масло»	Длительность реакции, мин	Конверсия, % масс	Источник
Проточн.	350-400	12.5-25.0	3:1	2.5	>98	[50]
Период.	300	6.5	10:1	30	100	[51]
Период.	300	0.4	5:1	30	95	[51]
Период.	300	7.5	20:1	30	100	[51]
Период.	300	14.0	10:1	30	100	[51]
Период.	350	14.0	5:1	10	100	[51]
Проточн.	360	20.0	7:1*	35 (10)**	>98	[42]

\* - мольное соотношение «этанол/масло».

\*\* - время пребывания реакционной смеси в температурном диапазоне от 175 °С до режимного значения  $t$  включительно на этапах разогрева реактора и осуществления реакции (в скобках приведена длительность пребывания реакционной смеси в температурных диапазонах, соответственно, 350-360 °С, 292-298 °С и 255-260 °С).

4. *Способ нагрева.* Еще одним фактором, способным значимо влиять на конечный результат, является принцип нагрева реактора и реакционной смеси [42,43]. Авторы данного обзора на протяжении нескольких лет научной деятельности в данном направлении долго не могли решить проблему оптимального нагрева смеси до СКФ состояния реакционной смеси. На основании опыта проведения исследовательских работ на лабораторных установках периодического действия [50] ими были разработаны технологические схемы и установки лабораторного и пилотного масштабов для получения биодизельного топлива в СБКФ и СКФ условиях реакционной смеси на основе реакторов проточного типа, первым из которых явился обладающий патентной новизной (патент №71117 от 29.10.2007 г.) теплообменно-реакторный блок СК05.1.00.00.000 (рис. 6).

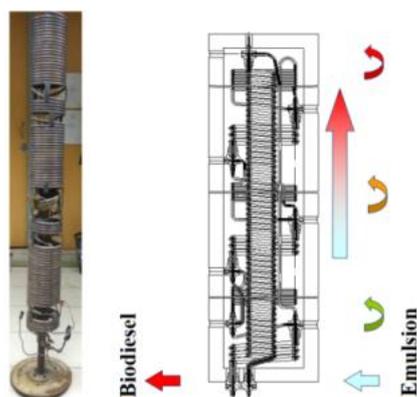


Рис. 6. Теплообменно-реакторный блок пилотной установки проточного типа.

Fig. 6. Heat exchanger-reactor block of the flow-type pilot plant.

В его основе использован осевой нагрев, который заключается в размещении источника тепла внутри его потребителя (теплообменно-реакторного блока). Для этого источник тепла (магнетиальный кабель) располагается коаксиально внутри толстостенной трубки, образуя двухтрубчатый центральный теплообменник. Теплота, излучаемая наружной поверхностью толстостенной трубки, поглощается как самим центральным теплообменником, так теплообменниками и ступенями реактора, расположенными коаксиально снаружи. Для дополнительной интенсификации теплообмена и смешения исходных компонентов перед каждой ступенью реактора установлен статический смеситель типа «Kenics», каждый элемент которого представляет собой стальную ленту, свернутую в спираль и помещенную внутрь толстостенной трубки. Как оказалось позднее, малая поверхность теплообмена в конструкции осевого нагрева реактора не только ограничивает возможности варьирования мощностью реактора, но и не обеспечивает оптимальных скоростей его прогревания. В немалой степени, именно это, а также плохая смешиваемость масла и спирта явились причинами использования высоких и экономически неоправданных соотношений «метанол/масло» (82:1 – 304:1) [42, 43] для достижения приемлемых степеней конверсии. Кроме этого, существовала проблема согласования работы насосов высокого давления с целью обеспечения подачи реагентов в теплообменно - реакторный блок в соответствии с выбранным значением их мольного соотношения. Все это приводило к существенным энергозатратам. В итоге, по прошествии серии экспериментов, осуществлен переход на схему с использованием одного насоса высокого давления с предварительным смешением компонентов вначале в механическом смесителе, а далее с использованием ультразвукового эмульгатора (1 этап модернизации - рисунок 7) с заменой теплообменно-реакторного блока на реактор проточного типа (рис. 8).

На установке проточного типа с двумя вариантами реакторов проведен ряд экспериментов по получению биодизельного топлива в следующих диапазонах режимных параметров осуществления процесса:  $T=553-653$  К,  $P=20-40$  МПа, длительность процесса= 5–30 мин., мольное соотношение (м.с.) исходных реагентов «этиловый спирт/масло» 5:1 - 52:1 [51]. В первом варианте установки конверсия в 98 % получена при температуре 633 К и мольном соотношении 52:1. После модернизации этой установки конверсия в 98% получена уже при м.с. «спирт/масло» 17:1 и температуре 623 К.

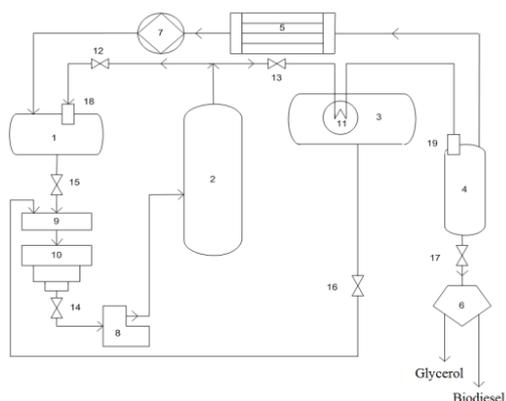


Рис. 7. Принципиальная схема модернизированной установки: 1 – резервуар для спирта; 2 – реактор с прямым нагревом; 3 – резервуар для растительного масла; 4 – термостатируемый задерживающий сосуд; 5 – холодильник; 6 – гравитационно-динамический сепаратор; 7 – вакуумный насос; 8 – насос дозирующий; 9 – смеситель; 10 – УЗ эмульгатор; 11 – теплообменник; 12, 13 – вентиль высокого давления; 14, 15, 16, 17 – вентиль; 18, 19 – регулятор давления.

Fig. 7. Schematic diagram of the upgraded plant: 1 – tank for alcohol; 2 – reactor with direct heating; 3 – tank for vegetable oil; 4 – thermostatically controlled holding vessel; 5 – refrigerator; 6 – gravitational-dynamic separator; 7 – vacuum pump; 8 – dosing pump; 9 – mixer; 10 – ultrasonic emulsifier; 11 – heat exchanger; 12, 13 – high pressure valve; 14, 15, 16, 17 – valve; 18, 19 – pressure regulator.

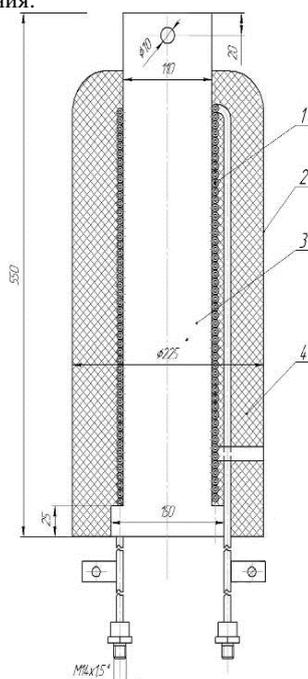


Рис. 8. Реактор модернизированной пилотной установки проточного типа: 1 – реактор; 2 – корпус; 3 – кронштейн; 4 – теплоизоляция.

Fig. 8. Reactor of the upgraded flow type pilot plant: 1 – reactor; 2 – body; 3 – bracket; 4 – thermal insulation.

#### 2.1.4. Ультразвуковое эмульгирование реакционной смеси

Одним из факторов, ограничивающих скорость реакции переэтерификации растительных масел и животных жиров в спиртовой среде в рамках традиционной технологии получения биодизельного топлива, является малая площадь поверхности контакта фаз, обусловленная плохой смешиваемостью реагентов при атмосферном давлении и температурах, близких к комнатным [52, 53]. Для увеличения площади контакта фаз и скорости массопередачи одним из оптимальных решений может явиться эмульгирование реакционной смеси.

Так, авторами [42] на этапе предварительных исследований с использованием установки периодического действия выявлена целесообразность ультразвуковой обработки реакционной смеси перед ее подачей в реактор (рис. 9). При обработке сред высокочастотными звуковыми колебаниями срабатывают, как минимум, два фактора:

акустическая кавитация и акустическая релаксация, благодаря которым наблюдаются интенсивное турбулентное перемешивание, эмульгирование в случае несмешивающихся жидкостей и, в целом, интенсификация тепло- и массообменных процессов.

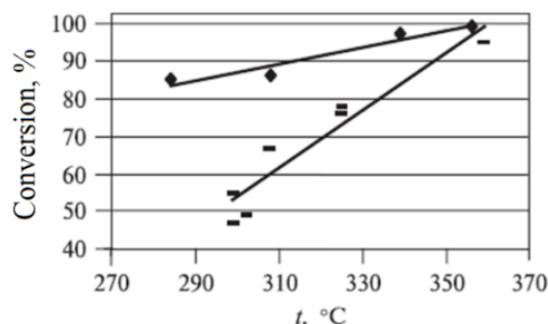


Рис. 9. Влияние предварительной ультразвуковой обработки (22 кГц, 2 кВт) на температурную зависимость величины конверсии пальмового масла в рамках реакции переэтерификации, осуществленной в СКФ условиях (установка периодического действия, мол. с. «метанол/масло» 185:1, длительность реакции 10 мин). ◆ - с ультразвуковой обработкой; ■ - без ультразвуковой обработки.

Fig. 9. Influence of preliminary ultrasonic treatment (22 kHz, 2 kW) on the temperature dependence of palm oil conversion in the framework of the interesterification reaction carried out under SCF conditions (batch unit, mol. wt. "methanol/oil" 185:1, reaction time 10 min). ◆ - with ultrasonic treatment; ■ - without ultrasonic treatment.

В рамках исследований [42, 54-62] проведен анализ зависимости устойчивости получаемой эмульсии от мощности ультразвукового воздействия (75, 100, 150, 200 Вт), длительности ультразвуковой обработки (0,5-3,0 мин), значения мольного соотношения «спирт/масло» (4:1-150:1) и времени выдержки после ультразвуковой обработки [51]. Выявлено, что при атмосферном давлении и комнатной температуре длительность и мощность ультразвуковой обработки при прочих равных условиях не оказывает существенного влияния на устойчивость получаемых эмульсий. В то время как величина мольного соотношения «этиловый спирт/масло» значимо влияет на ее устойчивость. Эмульсия, полученная для смеси с низким значением мольного соотношения «спирт/масло» (4:1, 6:1), сохраняет свою устойчивость, без видимого расслоения, в течение 30 минут и более (рис. 10). А в случае высокого значения мольного соотношения (42:1 и выше) по прошествии 5 минут после завершения ультразвуковой обработки устойчивость составляет лишь около 40 %, снижаясь до 30 % по прошествии 30 минут. При этом, незначительное присутствие воды в спирте способствует более высокой устойчивости спирто-масляной эмульсии. В этом смысле менее чистый этанол в сопоставлении с метанолом более предпочтителен. И вышеотмеченное касается, прежде всего, тех спиртов, для которых характерны водно-спиртовые азеотропы.

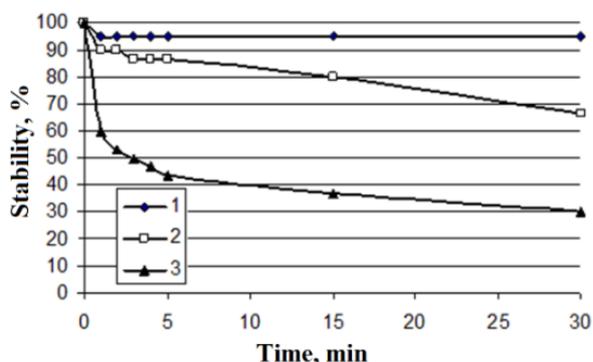


Рис. 10. Устойчивость эмульсии на основе рапсового масла и этанола как функция времени выдержки после 2 минут ультразвуковой обработки (75 Вт) смеси реагентов с мольным соотношением «спирт/масло»: 1 – 4:1; 2 – 18:1; 3 – 42:1.

Fig. 10. The stability of the emulsion based on rapeseed oil and ethanol as a function of the exposure time after 2 minutes of ultrasonic treatment (75 W) of a mixture of reagents with a molar ratio of "alcohol/oil": 1 - 4:1; 2 - 18:1; 3 - 42:1.

Влияние мощности ультразвукового воздействия на качество подготовки реакционной смеси проявляется через степень эмульгирования (в том числе, и до наноразмеров дисперсной частицы), которая определяет устойчивость формируемой эмульсии и величину поверхности контакта фаз. Этап эмульгирования смеси исходных реагентов введен и в последовательность операций на пилотной установке непрерывного действия с проточным реактором [42,43]. На рисунке 11 приведена температурная зависимость величины конверсии пальмового масла в рамках реакции переэтерификации, осуществленной в СбКФ-СКФ условиях на проточной установке непрерывного действия с ультразвуковой обработкой исходной смеси при мольном соотношении «этанол/масло» 7:1, показывающая высокую конверсию пальмового масла при относительно умеренных температурах проведения процесса.

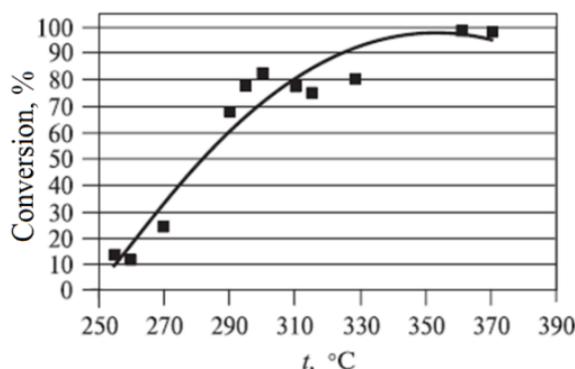


Рис. 11. Температурная зависимость величины конверсии пальмового масла в рамках реакции переэтерификации, осуществленной в СбКФ-СКФ условиях (проточная установка непрерывного действия, мольное соотношение «этанол/масло» 7:1, ультразвуковая обработка исходной смеси, длительность реакции в диапазоне 350-360 °C – 10 мин).

Fig. 11. Temperature dependence of the value of palm oil conversion in the framework of the interesterification reaction carried out under SbCF-SCF conditions (continuous flow unit, ethanol/oil molar ratio 7:1, ultrasonic treatment of the initial mixture, reaction duration in the range of 350-360 °C - 10 min).

Singh и др. [63] также констатируют значительное уменьшение длительности реакции и беспрецедентную эффективность преобразования за короткое время реакции; ими показано, что с помощью ультразвуковой обработки в реакторе периодического действия выход биодизельного топлива, превышающий 99 %, может быть достигнут за удивительно короткую длительность реакции в пять минут. Stavarache с соавторами [57] подсчитали, что при применении высокочастотного ультразвука (40 кГц) скорость переэтерификации увеличивается в разы. Как следствие, несколько новых заводов по производству биодизельного топлива уже используют технологию ультразвуковой обработки.

#### 2.1.5. Использование соразтворителя основной среды реакции

Как отмечалось ранее, для проведения реакции в СКФ условиях необходимо снижать критическую температуру реакционной смеси, а стало быть, и температуру реакции не только за счет увеличения соотношения «спирт/масло», но и через добавление соответствующего соразтворителя в среду реакции. Речь идет, прежде всего, об инертном соединении, присутствие которого не окажет влияния на механизм реакции, а критическая температура бинарной системы «спирт-соразтворитель» окажется меньшей по величине той, что характерна для чистого спирта. При этом, функции соразтворителя не ограничиваются лишь задачей улучшения взаимной растворимости реагентов, а распространяются и на выполнение таких назначений, как разжижение жировой компоненты, замедление процесса термического разложения ЭЖК и другие.

В перечень веществ, исследуемых с точки зрения возможности их использования в качестве соразтворителей, входят такие, как диоксид углерода, пропан, гексан, тетрагидрофуран и некоторые другие [5,37]. Причем, предпочтения к первым двум представителям этого перечня обусловлены в немалой степени тем фактом, что, будучи газообразными при комнатных условиях, они легко могут быть отделены от избыточного метанола или продукта реакции лишь простым расширением. Тогда как, в случае «жидких» соразтворителей, к каковым относятся гексан и тетрагидрофуран, задачи восстановления и рецикла метанола и соразтворителя существенным образом усложняются, чему

способствует и близость точек кипения (для метанола (64,7 °С), гексана (68,8 °С) и тетрагидрофурана (66,0 °С).

Традиционно присутствие соразворителя ограничивается незначительным его количеством (к примеру, в работах [64, 65] на 1,0 моль метанола приходится 0,10 моли CO<sub>2</sub> или 0,05 моли пропана). Ибо, как отмечается в работе [5], избыточное количество соразворителя в реакционной среде вызывает снижение степени завершенности реакции по причине разбавления метанола и блокирования реагентов.

Эффект от добавления соразворителя и, прежде всего диоксида углерода, представляется весьма существенным. Высокие степени конверсии достигаются при заведомо умеренных с точки зрения энергозатрат условиях осуществления химической реакции, среди которых следует особо выделить низкое значение мольного соотношения «спирт/масло». В работе авторов [66] переэтерифицировали прессованные волокна пальмового масла при следующих условиях: мольное соотношение «этанол/масло» 20:1, 40:1; температуры в диапазоне 150-350 °С; давление 20 МПа с добавлением CO<sub>2</sub> в качестве соразворителя в количестве 0,7-5,31 г при длительности реакции - 10-60 мин. Наибольший выход (99,93 % ЭЭЖК) наблюдался при мольном соотношении 40:1, 350 °С в течение 60 мин. Оптимальный выход (96,58 % ЭЭЖК) наблюдался при мольном соотношении 20:1, температуре 150 °С и времени реакции - 40 минут.

В то же самое время следует отметить, что в работе [48] эффект от добавления диоксида углерода оценен как менее значимый. С чисто термодинамической точки зрения последнее представляется более логичным, так как мольной фракции метанола, соответствующей вышеотмеченному присутствию CO<sub>2</sub> в среде реакции, отвечает критическая температура бинарной системы весьма близкая к той, что характерна для чистого метанола.

В работе [67] приведены результаты моделирования промышленного процесса получения биодизельного топлива с реакционной средой «метанол-пропан», находящейся в СКФ состоянии. Сопоставление технико-экономических показателей этой модели с характеристиками моделей, основанных на традиционных процессах с щелочным и кислотным катализаторами, выявило преимущества и перспективность инновационного подхода.

И, наконец, обратим внимание на важный вывод [5] об отсутствии единой термодинамической модели для всего процесса в целом, которое, по всей видимости, обусловлено разностью полярностей реакционной системы в начальном и конечном состояниях.

#### *2.1.6. Каталитическая реакция переэтерификации, осуществляемая в СКФ условиях с использованием гетерогенного катализатора*

Возвращаясь к обсуждению результатов, полученных в [42,43,68], нельзя не отметить и возможное влияние каталитической активности стенок реактора. В частности, в работе [69] в рамках исследования процесса субкритического метанолиза было установлено, что различия в значениях конверсии для реакторов, изготовленных из стекла и из нержавеющей стали, существенно превысили возможную погрешность результатов измерений. Последнее и подобные этому результаты явились основанием для изучения возможности использования гетерогенных катализаторов в целях интенсификации реакции переэтерификации, осуществляемой в СКФ условиях. Речь идет, прежде всего, о гетерогенных катализаторах, поскольку именно в этом случае удастся избежать проблем последующей очистки продукта и переработки формируемых в процессе отходов, характерных для случая использования гомогенных катализаторов в традиционном процессе получения биодизельного топлива. Применение гетерогенных катализаторов выгодно отличают простота их отделения, а также возможности регенерации и повторного использования. Гетерогенные катализаторы преобразуют триглицериды жирных кислот в ЭЖК медленнее, чем гомогенные, но за счет того, что они могут быть повторно использованы, такой процесс становится экономически целесообразным [70]. Для гетерогенного катализа процесс получения высоких конверсий растительных масел в биотопливо достаточно значимо увязан с условиями осуществления процесса: температурой, количественным присутствием катализатора, режимом смешения, мольным соотношением «спирт/масло», наличием/отсутствием примесей в сырье и длительностью реакции.

В качестве гетерогенных катализаторов для обсуждаемой реакции можно использовать оксиды щелочных [71-73], щелочноземельных [74-78] и переходных [79,80] металлов и их производные; смешанные оксиды металлов и их производные [81-83]; катализаторы борной группы [84,85]; катализаторы углеродной группы [86,87]; цеолиты

[88,89] и катализаторы на основе отходов [90-93]. К гетерогенным кислотным катализаторам причисляют сульфатированные оксиды [94-97] и катионообменные смолы кислотного типа [98-100]. К примеру, использование гетерогенных катализаторов [73] при 250 °С и СБКФ состоянии бинарной системы «метанол/соевое масло» константа скорости реакции переэтерификации в присутствии нанooksида магния увеличивается с  $4.20 \cdot 10^{-4}$  1/с до  $4.72 \cdot 10^{-3}$  1/с (в 11,2 раза).

В других работах [101-109] произведена оценка по оксидам металлам на конверсию рапсового масла в биодизельное топливо. Эксперименты по каталитической переэтерификации проводились в температурном диапазоне 623-653 К, при мольных соотношениях 12:1–20:1 продолжительностью 30 минут с использованием гетерогенного гранулированного катализатора  $Al_2O_3$  и синтезированного на его основе  $ZnO/Al_2O_3$ ,  $MgO/Al_2O_3$ ,  $SrO/Al_2O_3$  с различными степенями пропитки носителя (1 % - 5 %) в количестве 2 % масс. от исходной смеси (рис. 12,13).

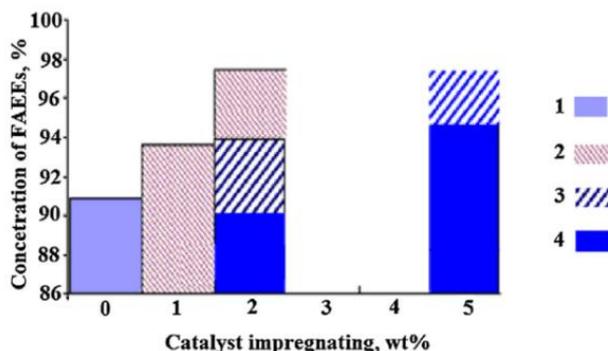


Рис. 12. Концентрация ЭЭЖК в продукте реакции при использовании катализаторов с различными степенями пропитки:  $T=623$  К,  $P=30$  МПа, мольное соотношение «спирт/масло» 12:1. Концентрация в отсутствие катализатора = 77.51 %: 1 –  $Al_2O_3$ ; 2 –  $SrO/Al_2O_3$ ; 3 –  $ZnO/Al_2O_3$ ; 4 –  $MgO/Al_2O_3$ .

Fig. 12. The concentration of FAEE in the reaction product when using catalysts with different degrees of impregnation:  $T=623$  K,  $P=30$  MPa, alcohol/oil molar ratio 12:1. Concentration in the absence of catalyst = 77.51%: 1 –  $Al_2O_3$ ; 2 –  $SrO/Al_2O_3$ ; 3 –  $ZnO/Al_2O_3$ ; 4 –  $MgO/Al_2O_3$ .

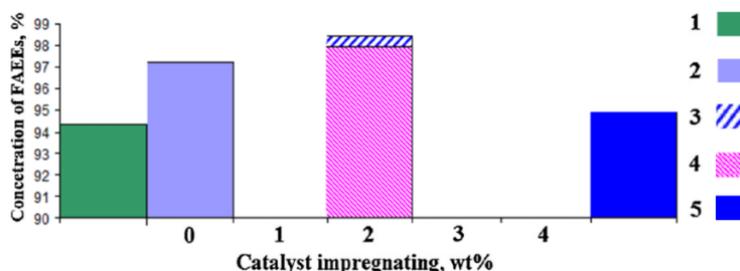


Рис. 13. Концентрация ЭЭЖК в продукте реакции при использовании катализаторов с различными степенями пропитки:  $T=638$  К,  $P=30$  МПа, мольное соотношение «спирт/масло» 18:1: 1 – without catalyst; 2 –  $Al_2O_3$ ; 3 –  $ZnO/Al_2O_3$ ; 4 –  $SrO/Al_2O_3$ ; 5 –  $MgO/Al_2O_3$ .

Fig. 13. The concentration of FAEE in the reaction product when using catalysts with different degrees of impregnation:  $T=638$  K,  $P=30$  MPa, alcohol/oil molar ratio 18:1: 1 – without catalyst; 2 –  $Al_2O_3$ ; 3 –  $ZnO/Al_2O_3$ ; 4 –  $SrO/Al_2O_3$ ; 5 –  $MgO/Al_2O_3$ .

Для реакции, осуществленной при  $T=623$  К и мольном соотношении «спирт/масло» 12:1 с использованием гетерогенного катализатора, установлен заметный рост (до 20 %) концентрации ЭЭЖК в продукте реакции в сопоставлении с некаталитическим вариантом реакции. При более высоких мольных соотношениях (18:1) и повышенной температуре (653 К) не наблюдалось существенного роста (лишь около 4 %) концентрации ЭЭЖК. Каталитические свойства  $Al_2O_3$  в ряду исследованных катализаторов оказались наименее предпочтительными. При 5 % пропитке катализаторы  $ZnO/Al_2O_3$  и  $MgO/Al_2O_3$  при мольном соотношении 12:1 и температуре 623 К более эффективны, нежели в случае 2 % пропитки. Использование катализатора  $ZnO/Al_2O_3$  дает больший выход целевого продукта, нежели при использовании  $MgO/Al_2O_3$ . Содержание ЭЭЖК при использовании катализатора  $SrO/Al_2O_3$  с 2 % содержанием оксида стронция по сравнению с использованием

катализаторов  $MgO/Al_2O_3$  (2 %) и  $ZnO/Al_2O_3$  (2 %) дает большее значение в плане целевого продукта (97,46 %), что сопоставимо с использованием  $ZnO/Al_2O_3$  (5 %), где также достигается высокий выход (97,45 %). Тем самым, применение  $SrO/Al_2O_3$  в качестве катализатора, по заявлению авторов, может явиться перспективным решением для процесса получения биодизельного топлива.

В работе [110] переэтерификация масла *Madhuca Indica (Mahua)* в среде метанола с использованием в качестве катализатора  $ZnO$ , включая различные модификации, осуществлена в температурном диапазоне 503-583 К для фиксированного мольного соотношения «спирт/масло», равного 40:1. Количество использованного катализатора изменялось в диапазоне от 0,5 до 3,0 % масс. Конверсия в 90 % и более получена в течение часа с использованием  $ZnO-AA$  и  $ZnO-GLY$ . Установлено, что выход целевого продукта увеличивается с увеличением длительности реакции. К примеру, конверсия триглицеридов жирных кислот в рамках реакции с гетерогенным катализатором  $ZnO-NR$  при увеличении длительности реакции с 2 до 45 минут возрастает с 10 % до 98 %. В случае использования в качестве катализатора  $ZnO-AA$  конверсия в 90 % в рамках реакции, осуществленной при  $T=503$  К, достигается за 65 минут, тогда как более высокая степень конверсии (более 95 %) достигнута при  $T=583$  К и длительности реакции в 20 мин. Отметим, что в одном из некаталитических вариантов осуществления реакции переэтерификации длительностью в 30 минут, осуществленной при  $T=623$  К и  $P=30$  МПа, достигнута конверсия лишь в 89 %.

В таблице 3 приведены работы и характеристики процесса переэтерификации растительных масел (подсолнечного [111], соевого [68], рапсового [109]), осуществленных в СБКФ и СКФ условиях с использованием и в отсутствие гетерогенного катализатора.

Таблица 3

Характеристики процесса переэтерификации растительных масел, осуществленных в СБКФ и СКФ условиях с использованием и в отсутствие гетерогенного катализатора

Условия Режим работы	Катализатор	Т, К	Р, МПа	Мол. соот. «метанол/ масло»	Длительн. реакции, мин	Конвер- сия, %	Источ- ник
Период.	CaO	525	-	41:1	6	98	[111]
Период.	Отсутствует	525	-	41:1	27	98	[111]
Период.	MgO-нано	523	24	36:1	10	96	[70]
Период.	Отсутствует	523	24	36:1	30	95	[70]
Проточ.	$ZnO/Al_2O_3$	623	30	12:1	30	97.45	[108]
Проточ.	$Sr/Al_2O_3$	623	30	12:1	30	97.46	[108]
Проточ.	Отсутствует	623	30	12:1	30	77.51	[108]

#### 2.1.7. Получение биодизельного топлива без свободного глицерина

В современном производстве биодизельного топлива не до конца решена проблема утилизации освобождающегося глицерина. Если в 2003 г. его количество оценивалось в 200000 тонн, то к 2025 году прогнозируется, что этот показатель возрастет до 6 миллионов тонн. Побочный продукт производства биодизельного топлива - сырой глицерин, в составе которого имеются примеси, требует очистки и имеет низкую стоимость. По материалам работы авторов [112], глицерин с примесями образует эмульсию Пикеринга, рафинирование которой связано с кислотно-основным титрованием, нейтрализацией, отстаиванием, атмосферной или вакуумной дистилляцией, адсорбцией и фильтрацией и, по некоторым оценкам, экономически нецелесообразно. Это заставляет многих производителей биодизельного топлива рассматривать сырой биодизельный глицерин как отход. В настоящее время ведутся исследования эффективных методов утилизации сырого глицерина. Авторами работы [112] разработан новый подход к получению биодизельного топлива, сочетающий алкоголиз триглицерида с кетализацией глицерина низшими карбонильными соединениями или их кеталами. Модельный процесс получения биодизельного топлива без свободного глицерина осуществлен на примере рапсового масла с использованием кислотных катализаторов, а также без катализатора в среде этанола и сверхкритических флюидных условиях, где, помимо ожидаемых циклических кеталей, обнаружено образование моноалкиловых эфиров глицерина.

Итак, одним из возможных вариантов использования биодизельного глицерина является осуществление комбинированного процесса, сочетающего алкоголиз триглицерида с кетализацией глицерина. Аналогично diketалам моносахаридов гемицеллюлозы, циклические кетали, образующиеся в результате конденсации глицерина с низшими карбонильными соединениями (ацетон, метилэтилкетон, ацетальдегид и т. п.),

обнаруживают комплекс свойств, позволяющих рассматривать их как новый вид жидкого биотоплива. Добавки циклических кеталей к спиртосодержащим бензинам обеспечивают повышение октанового числа и увеличение фазовой стабильности, в дизельных топливах они снижают дымность, уменьшают термоокислительные преращения, проявляют антиобледенительный эффект [113].

Дополнительные возможности в реализации комбинированного процесса открывает использование этанола в сверхкритических условиях. Авторами [112,114] в системе триглицерид : ацетон : этанол 1:2:4 при 350 °С и давлении 30 МПа за 30 мин удалось получить 75 % конверсию триглицерида. В гомогенной реакционной массе, помимо ожидаемых этилкарбоксилатов (биодизельное топливо) и диоксолана (1), методом хромато-масс-спектрометрии обнаружены еще несколько производных глицерина – 2-метил-4-гидрокси-метил-1,3-диоксолан (3), моноэтиловый (5) и моноизопропиловый (6) эфиры глицерина, глицидилловый спирт и дигидроксиметилдиоксан (рис. 14).

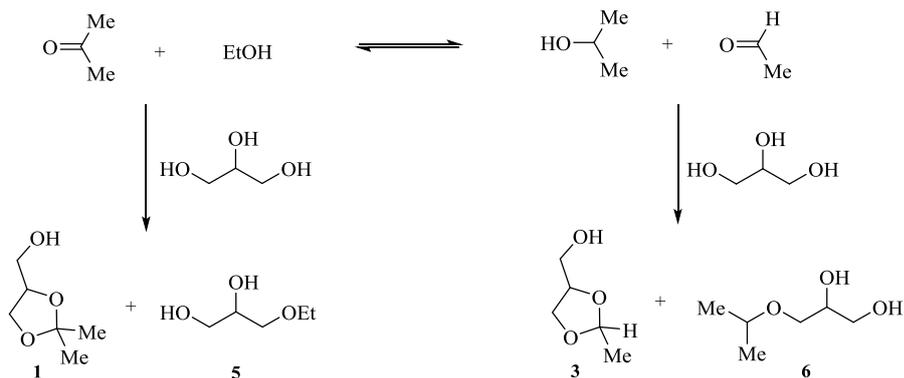


Рис. 14. Схема образования побочных продуктов при проведении реакции в СКФ условиях

Fig. 14. Scheme of the formation of by-products during the reaction under SCF conditions

Такой набор продуктов указывает на осуществление более сложной, чем в обычных условиях, цепи превращений, включающей обменное редокс-взаимодействие между этанолом и ацетоном с образованием новой пары спирт – карбонильное соединение и ее участие в процессе.

Также обнаружено, что в отличие от реакции, проводимой в традиционных условиях, СКФ процесс не ограничивается образованием этилбутирата. Помимо этого ожидаемого продукта, наблюдается образование диэтил-орто-бутирата, соответствующего присоединению молекулы этанола по карбонильной группе эфира. Можно предположить, что такие орто-эфиры являются интермедиатами в превращениях заведомых ЭЭЖК в сверхкритическом этаноле, приводящих к многокомпонентным смесям более высоких гомологов жирных кислот в результате этилирования. Полученные в условиях СКФ многокомпонентные смеси, содержащие, помимо исходных ЭЭЖК, эфиры образующихся *in situ* жирных кислот, можно рассматривать как легкий аналог биодизельного топлива и использовать без разделения на компоненты [112,114].

Другими исследователями проведены различные исследования по превращению глицерина в такие ценные продукты, как карбонат глицерина [115, 116] и солкеталь [117-120]. Солкеталь является одним из наиболее полезных производных глицерина, полученных путем кислотно-катализируемой конденсации глицерина с ацетоном [121].

Так, авторами [122] проведены исследования с последовательным получением метилацетата и солкеталья при мольном соотношении метанола к триацетину 6:1, ацетона к глицерину 4:1, температуре 50 °С и длительности реакций 2,5-35 мин. Для изучения прямых реакций глицерина с ацетоном использован Amberlyst™ 70-SO<sub>3</sub>H. Через 25 минут реакции метанола и триацетина, последний превращался в 99,1 ± 2,0 % метилацетата. После этого следовало реактивное соединение глицерина с ацетоном. Конверсия глицерина в солкеталь быстро увеличивалась с 46,9 ± 2,7 % через 5 минут до 74,0 ± 1,8 % через 20 мин пребывания в реакторе, а затем наблюдалось лишь медленное увеличение и за 35 мин реакции конверсия в солкеталь достигала 76,5 ± 2,8 %, что снижало содержание глицерина на выходе целевой реакции примерно на 76 %. Результаты этого исследования показали, что реактивное связывание глицерина и ацетона может быть осуществлено в присутствии метанола, что согласуется с сообщениями и иных авторов [123]. Таким образом, в

результате осуществления этого процесса получают биодизельное топливо и солкеталь, которые являются горючими топливными композициями и не требуют разделения на выходе после извлечения избытка метанола и ацетона.

Следует обратить внимание и на тот факт, что многие исследователи при высоких температурах осуществления реакции переэтерификации наблюдали термическое разложение ЭЖК и глицерина [124,125]. Ими обнаружено, что термическое разложение цепей ненасыщенных жирных кислот возникает в СКФ условиях проведения реакции переэтерификации при температурах, превышающих 573-598 К; для этиловых эфиров олеиновой кислоты термическое разложение зафиксировано при температурах выше 648 К [126].

При осуществлении реакции в подобных температурных диапазонах и при длительной непрерывной циркуляции продукта реакции глицерин разлагается [127,128]. В ходе реакции он начинает реагировать с избыточным спиртом, образуя при этом эфиры глицерина и воду:

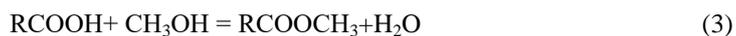


Образующаяся вода по реакции гидролиза взаимодействует с триглицеридами жирных кислот (ТЖК) с образованием диглицеридов жирных кислот (ДЖК) и свободных жирных кислот (СЖК):



где  $R$  – длинные углеводородные цепи жирных кислот.

При более длительной реакции СЖК превращаются в сложные эфиры:



Таким образом, в ходе реакции глицерин преобразуется в этиловые эфиры глицерина, воду и эфиры жирных кислот с меньшим молекулярным весом. Наличие этих эфиров снижает общую вязкость топлива, что улучшает качество самого биодизельного топлива [129]. Наличие глицерина в продукте реакции уменьшается с 10 % в классическом катализируемом щелочами процессе до 0,1 % в СКФ процессе [51]. Результаты показывают, что процесс, проводимый в СКФ условиях, может производить биодизельное топливо, которое соответствует требованиям международных стандартов к содержанию глицерина, имеющим ограничения в 0,24 % по массе к получаемому продукту, и при этом не требуется производить дополнительной очистки продукта реакции от глицерина. Тем самым, разложение глицерина приводит к тому, что механизм реакции, проводимой в СКФ условиях, несколько отличается от механизма реакции, проводимой при обычных условиях и может быть записан в виде:



#### 2.1.8. Сырьевая база для процесса получения биодизельного топлива

Одним из наиболее перспективных видов сырья для получения биодизельного топлива еще в начале 2000-х годов считалось рапсовое масло. Как отмечалось в работе [12], агрохозяйство, обладающее посевной площадью 100 га, может полностью обеспечить себя топливом, если 10÷12 га из них отведёт под озимый рапс. Даже при достаточно низкой урожайности в 2,5 т/га с этой площади можно было собрать 25÷30 тонн семян и получить из них 8÷10 тонн масла. С добавлением нефтяного дизельного топлива из этого объёма масла вышло бы 10÷12 тонн биотоплива, чего в принципе хватило бы для проведения всех сельскохозяйственных работ на этих 100 га. Если же поднять урожайность рапса (в странах ЕС, к примеру, она заметно выше приведённого уровня), то в хозяйстве появятся даже товарные излишки горючего. Однако, на фоне острой проблемы нехватки питания в мире международным сообществом было признано негуманным производство топлив из пищевых продуктов. И выход был найден. Микроводоросли по своим показателям значимым образом превосходят характеристики практически всех существующих в природе масличных культур. К примеру, если в случае рапса с гектара земли в год можно получить лишь около ~1190 литров масла, то, выращивая микроводоросли, можно довести этот показатель до ~95000 литров с одного гектара в год. Как следствие, рапсовое масло для

многих исследователей стало выполнять роль модельной системы в процессе исследований и отработки методов получения биодизельного топлива.

Одним из преимуществ использования микроводорослей является возможность влияния на химический состав получаемых из неё экстрактов путём изменения условий их выращивания (температура, освещение, pH и концентрация диоксида углерода, солей и питательных веществ в среде выращивания). Для производства биомассы из микроводорослей необходимы источник света, углекислый газ, вода и неорганические соли. Для роста большинства микроводорослей оптимальным является температурный диапазон 293÷303 К. В качестве источника света представляется разумным использовать бесплатный солнечный свет. Авторы работы [130] считают, что выращивание микроводорослей в сельских пахотных районах, может способствовать снижению стоимости производства биодизельного топлива из микроводорослей. Более того, они считают, что возможно снижение стоимости и потребления энергии при производстве биодизельного топлива из водорослей благодаря разработкам новых и современных технологических принципов, а также налоговых послаблений для биоэнергетики [130].

К основным проблемам в настоящем и в то же самое время перспективным направлениям развития производства биодизельного топлива из масла микроводорослей в будущем относятся вопросы предпочтительных условий культивирования биомассы, доступные технологии ее сбора и методы извлечения из нее липидов [131].

В качестве примера использования масла микроводорослей при получении биодизельного топлива можно привести работу [132] в рамках которой 99 %, выход МЭЖК получен с использованием каталитической реакции, осуществленной при температуре 80°C, при мольном соотношении «метанол/масло» 30:1, длительности реакции 3 ч и 3 % масс содержания наночастиц метоксида кальция, используемых в качестве катализатора.

#### 2.1.9. «Вязкостная корреляция» состава продукта реакции

ольшинство работ по оценке конверсии растительных масел и животных жиров в биодизельное топливо оценивается путем хромато-масс-спектрометрии. Зачастую хроматографический метод требует больших затрат времени, денежных средств (высокая стоимость приборов) и сложен в определении содержания ЭЖК в продукте реакции. Наличие некоего экспресс-метода полезно и даже необходимо и не только в рамках задачи получения биодизельного топлива. В этом качестве может выступить вискозиметрия. DeFillipis и соавторы [133] впервые рассмотрели вискозиметрию в качестве потенциальной основы аналитического метода оценки концентрации метиловых эфиров жирных кислот в образцах продукта реакции переэтерификации. Ими было предложено корреляционное выражение: «динамическая вязкость ( $\eta$ ) - концентрация МЭЖК» для образцов, полученных на основе соевого масла:

$$\text{МЭЖК (\%)} = a * \ln \eta + b \quad (5)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость, МПа\*с;  $a, b$  – константы, зависящие от типа используемого масла (рапсовое, соевое и т.д.) и температуры.

Позже иными авторами [134] для случая того же соевого масла и метанол/этанольной реакционной среды получены корреляционные зависимости с участием кинематической вязкости образцов продукта реакции:

$$\text{МЭЖК (\%)} = 152 * \exp\left(-\frac{v}{9.8}\right) \quad (6)$$

$$\text{ЭЭЖК (\%)} = 160 * \exp\left(-\frac{v}{9.0}\right) \quad (7)$$

где  $v$  – кинематическая вязкость, мм<sup>2</sup>/с.

Корреляции, предложенные в работах [182,183], получены для образцов биодизельного топлива, произведенных в рамках гомогенной каталитической реакции, осуществленной при атмосферном давлении и температурах 333-343 К.

Позже авторами [135-137] предложена «вязкостная корреляция» содержания ЭЭЖК в образцах продукта реакции переэтерификации, но уже осуществленной в СКФ условиях и определена как функция кинематической вязкости этих образцов:

$$W = A * \ln(v) + B \quad (8)$$

$$v = \exp\left(\frac{W}{A} - C\right) \quad (9)$$

где  $W$  – концентрация ЭЭЖК в образце продукта реакции, масс. %;  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости образца продукта реакции,  $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $A, B, C$  – подгоночные эмпирические параметры:  $A = -49.392473$ ,  $C = -3.513642$ ,  $C = B/A$ .

Функциональная зависимость (9) аналогична той, что ранее [134,138] установлена для продукта той же самой реакции, но осуществленной в традиционных условиях (при атмосферном давлении и температурах относительно близких к комнатной температуре). Значения констант уравнения (9) определены с помощью линейной аппроксимации вязкостно-концентрационной зависимости для гипотетических образцов продукта реакции, в которых отсутствует спиртовая компонента (рапсовое масло и ЭЭЖК).

По словам авторов [135-138], наблюдается хорошее согласие между концентрациями ЭЭЖК, найденными по вязкостной корреляции и ИК-масс-спектрометрии для всего измеренного диапазона параметров. Но при этом заметны значительные расхождения между концентрациями ЭЭЖК, полученными по «вязкостной корреляции» и хроматографическому анализу при мольных соотношениях этанола к рапсовому маслу 6:1 - 10:1 и 12:1 (температуры 623 К и 638 К). В итоге, причиной такого несоответствия явилось наличие непрореагировавшего рапсового масла, растворенного в образцах биодизельного топлива. Как известно [139,140], вязкость триглицеридов жирных кислот, содержащихся в рапсовом масле, выше вязкости эфиров соответствующих жирных кислот. Так и в работе авторов [134], в образцах биодизельного топлива, полученных из рапсового масла, наблюдалось расхождение в значениях, полученных по вязкостной корреляции и хроматографии, особенно для образцов, содержащих жирные кислоты в продукте реакции. Таким образом, можно заключить, что применимость данной методики может быть распространена на образцы топлива, в которых отсутствует или крайне мало количество непрореагировавшего масла.

## 2.2. Двухстадийный процесс получения биодизельного топлива, осуществляемый в СКФ условиях

Еще одной возможностью для осуществления реакции в более «мягких» режимных условиях и улучшения экономических показателей СКФ-процесса получения МЭЖК является использование, так называемого, двухстадийного процесса, который в 2004 году разработали и осуществили японские исследователи S. Saka и D. Kusdiana, и в последующем получивший название «Saka – Dadan» - процесс [141]. Общий вид процесса схематически представлен на рисунке 15.

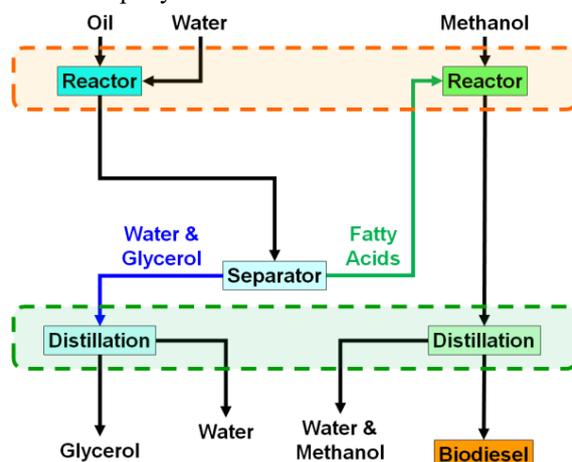


Рис. 15. Двухступенчатое некаталитическое получение биодизельного топлива

Fig. 15. Two-stage non-catalytic biodiesel production

На первом этапе исходные ТЖК подвергаются гидролизу в среде субкритической воды с преобразованием их в свободные жирные кислоты. И лишь на второй стадии в СБКФ-СКФ условиях промежуточный продукт (СЖК) этерифицируется до МЭЖК и воды. В целом, режимные параметры осуществления двухстадийного процесса ( $t=275-290$  °С,  $P=10-11$  МПа, «метанол/масло» = 10:1) [142] оказываются более «мягкими» нежели то, что имеет место в большинстве реализаций одностадийного процесса ( $t=270-350$  °С,  $P=14-40$  МПа, «метанол/масло» = 42:1). Что согласно [142] обуславливает возможность 25 % сокращения энергозатрат при переходе к двухстадийному процессу. К недостаткам этого процесса относят ее большую стадийность и повышенную сложность в эксплуатации, а также потребность в нагреве большого количества воды на первой стадии.

Большинство исследовательских реализаций двухстадийного процесса все же осуществлено в интервале температур 250-320 °С [141, 143-146]. В работе [143] получен >90 % выход метилового эфира для некаталитической метиловой этерификации олеиновой кислоты менее чем за 10 минут при  $t=320$  °С. С другой стороны, при некаталитической переэтерификации рапсового масла при тех же условиях получено только 30 % сложных метиловых эфиров. И более того, увеличение длительности реакции до 30 минут приводит лишь к 65 % выходу. В итоге, авторы утверждают, что этерификация происходит намного быстрее, чем переэтерификация. Если в случае некаталитической этерификации высокий выход метилового эфира (> 90 %) получен с использованием мольного соотношения, равного лишь 3:1, то для некаталитической переэтерификации требуется десятикратное увеличение мольного соотношения для достижения того же выхода.

### **Заключение**

Переэтерификация, осуществляемая в СКФ условиях, предоставляет значимые преимущества в сопоставлении с традиционным процессом и, особенно, в части возможности использования разнообразного и, в том числе, низкачественного сырья, облегчает процедуру выделения конечного продукта и, наконец, делает возможным переход от относительно маломасштабных реализаций с реакторами периодического действия к высокопроизводительным установкам с проточными реакторами.

В качестве промежуточного вывода относительно путей и методов снижения режимных параметров осуществления процесса получения ЭЖК в СБКФ-СКФ условиях можно отметить следующее: необходим детальный анализ условий и причин достижения приемлемых значений конверсии при режимных параметрах осуществления процесса, отвечающих требованиям экономической целесообразности. В частности, методы подготовки реакционной смеси, а также вопросы каталитической активности стенок реактора или использования гетерогенных катализаторов, фигурирующие в основах вышеотмеченных достижений, должны быть предметами новых исследований. В значительной степени открыт вопрос разработки и использования высокоэффективных технических решений в области тепло- и массообменных контактных устройств для несмешивающихся жидкостей. Последнее важно вдвойне, так как в подавляющем большинстве случаев процессы получения биодизельного топлива осуществлены в до- или субкритических флюидных условиях реакционной смеси. Необходимо обратить внимание и на то, что нередко исследователи заблуждаются, характеризуя состояние, по сути, двухфазной системы, как сверхкритическое флюидное, исходя лишь из условий, отвечающих СКФ состоянию спиртовой компоненты (к примеру, метанола).

В результате термического разложения триглицеридов жирных кислот, эфиров ненасыщенных жирных кислот и глицерина образуются, в том числе, и низкомолекулярные соединения, улучшающие текучесть биодизельного топлива при пониженных (сезонных) температурах. Далее, как ранее уже отмечалось, частичная термическая деградация ненасыщенных жирных кислот увеличивает стойкость биодизельного топлива к окислению и при хранении в целом. В обсуждаемых условиях глицерин превращается в топливную композицию, увеличивая тем самым совокупный выход биодизельного топлива, что вполне можно рассматривать как альтернативный способ увеличения рентабельности процесса получения биодизельного топлива. Насыщенность глицеринового рынка и наблюдаемое снижение цен на глицерин обосновывают относительную безубыточность снижения выхода глицерина в процессе получения биодизельного топлива.

**Благодарность.** Результаты исследований по работам авторского коллектива проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

### **Литература**

1. Cvengrosova Z., Cvengros J., Hronce M. Rapeseed oil ethyl esters as alternative fuels and their quality control. *Petroleum and Coal*. 1997. V. 39. P. 36-40.
2. Wevten H., Willems L., Adriansen W., Van Ginneken L. Transesterification reaction of vegetable oil in supercritical methanol. *Proc. of the 8 th Meeting on Supercritical Fluids*. Bordeaux (France). 2002. V 1. P. 139-144.
3. Марченко Г.Н., Алтынбаева Э.Р. Перспективы использования новых видов топлива и развития возобновляемых источников энергии // *Вестник КГЭУ*. 2010. №4. С. 6-13.

4. Моисеев И., Тарасов В., Трусов Л. Эволюция биоэнергетики. Время водородной эры // The Chemical Journal. 2009. №12. С.24-29.
5. Sawangkeaw R., Bunyakiat K., Ngamprasertsith S. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009). J. of Supercritical Fluids. 2010. Vol. 55. P. 1-13.
6. Coronado C.R., de Carvalho J.A. Jr., Silveira J.L. Biodiesel CO<sub>2</sub> emissions: a comparison with the main fuels in the Brazilian market. Fuel Processing Technology. 2009. V. 90. P. 204–211.
7. Hu Z., Tan P., Yan X., Lou D. Life cycle energy, environment and economic assessment of soybean-based biodiesel as an alternative automotive fuel in China. Energy. 2008. V. 33. P. 1654–1658.
8. M.C. Math, S.P. Kumar, S.V. Chetty. Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review. Energy for Sustainable Development. 2010. V.14. №4. P. 339–345.
9. J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu. Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2007. №11. P.1300–1311.
10. Glisic S., Skala D. The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions. J. of Supercritical Fluids. 2009. V. 49. P. 293-301.
11. Ma F., Hanna M.A. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology. 1999. V. 70. P. 1–15.
12. Газизов Р.А., Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Яруллин Р.С. Биодизель вплотную подошел к российским границам // Нефть и Капитал. 2002. № 1. С. 72-74.
13. Д.С. Дворецкий, С.А. Нагорнов, А.А. Ермаков, С.В. Неизвестная. Технология получения биодизельного топлива с использованием гетерофазных катализаторов и СВЧ-нагрева / Вопросы современной науки и практики. Спец. Выпуск. 2012. №39. С. 136-143.
14. 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. V. 98. P. 416-421.
15. C.E.T. Co, M.C. Tan, J.A.R. Diamante, L.R.C. Yan, R.R. Tan, L.F. Razon. Internal mass-transfer limitations on the transesterification of coconut oil using an anionic ion exchange resin in a packed bed reactor. Catal. Today. 2011. V.174. P. 54-58.
16. M.G. Falco, C.D. Córdoba, M.R. Capeletti, U. Sedran. Basic ion exchange resins as heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis. Adv. Mater. Res. 2010. V. 132. P. 220-227.
17. Y. Feng, A. Zhang, J. Li, B. He. A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. Bioresour. Technol. 2011. V. 102. P. 3607-3609.
18. B.M.E. Russbuedt, W.F. Hoelderich. New sulfonic acid ion-exchange resins for the preesterification of different oils and fats with high content of free fatty acids. Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 362. P. 47-57.
19. S.M. de Rezende, M. de Castro Reis, M.G. Reid, P. Lúcio Silva Jr, F.M.B. Coutinho, R.A. da Silva San Gil, E.R. Lachter. Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). Appl. Catal. A: Gen. 2008. Vol. 349. P. 198-203.
20. D.G. Lima, V.C.V. Soares, E.B. Ribeiro, D.A. Carvalho, E.C.V. Cardoso, F.C. Rassi, K.C. Mundim, J.C. Rubim, P.A.Z. Suarez. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. J. of Analytical and Applied Pyrolysis. 2004. №71. P. 987–996.
21. Hamze H., Akia M., Yazdani F. Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology. Process Saf Environ Prot. 2015. Vol.94. P. 1–10.
22. Gurunathan B., Ravi A. Biodiesel production from waste cooking oil using copper doped zinc oxide nanocomposite as heterogeneous catalyst. Bioresour Technol. 2015. Vol. 88. P. 124–127.
23. Maneerung T., Kawi S., Dai Y., Wang C.-H. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. Energy Convers Manage. 2016. V. 123. P. 487–97.
24. Nisar J., Razaq R., Farooq M., Iqbal M., Khan R.A., Sayed M., et al. Enhanced biodiesel production from Jatropha oil using calcined waste animal bones as catalyst. Renew Energy. 2017. V. 101. P. 111–119.
25. Tshizanga N., Aransiola E.F., Oyekola O. Optimisation of biodiesel production from waste vegetable oil and eggshell ash. South African. J Chem Eng. 2017. V. 23. P. 145–156.

26. Roschat W., Phewphong S., Khunchalee J., Moonsin P. Biodiesel production by ethanolysis of palm oil using SrO as a basic heterogeneous catalyst. *Mater Today*. 2018 V. 5. P. 13916–13921.
27. Keera S.T., El Sabagh S.M., Taman A.R. Castor oil biodiesel production and optimization. *Egypt J Pet*. 2018. Vol. 27. P. 979–984.
28. Elango R.K., Sathiasivan K., Muthukumaran C., Thangavelu V., Rajesh M, Tamilarasan K. Transesterification of castor oil for biodiesel production: process optimization and characterization. *Microchem J*. 2019. Vol. 145. P. 1162–1168.
29. Nayak M.G., Vyas A.P. Optimization of microwave-assisted biodiesel production from Papaya oil using response surface methodology. *Renew Energy*. 2019. Vol. 138. P. 18–28.
30. Anwar M., Rasul M., Ashwath N. Optimization of biodiesel production from stone fruit kernel oil. *Energy Procedia*. 2019. Vol. 160. P. 268–276.
31. Kashyap S.S., Gogate P.R., Joshi S.M. Ultrasound assisted intensified production of biodiesel from sustainable source as karanja oil using interesterification based on heterogeneous catalyst ( $\gamma$ -alumina). *Chem Eng Process Intensif*. 2019. V. 136. P. 11–16.
32. Ambat I., Srivastava V., Haapaniemi E., Sillanpää M. Nano-magnetic potassium impregnated ceria as catalyst for the biodiesel production. *Renew Energy*. 2019. V. 139. P. 1428–1436.
33. S. Saka, D. Kusdiana. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*. 2001. №80. P. 225-231.
34. Kusdiana D., Saka S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*. 2004. V. 91. P. 289–295.
35. Demirbas A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*. 2009. V. 50. P. 923–927.
36. Kusdiana D., Saka S. Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *J. Chem. Eng. Jpn*. 2001. V.34. №3. P. 383-387.
37. De Boer K., Bahri P.A. Supercritical methanol for fatty acid methyl ester production: a review. *Biomass Bioenergy*. 2011. V. 35. P. 989–991.
38. Warabi Y., Kusdiana D., Saka S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*. 2004. V. 91. P. 283-287.
39. I. Vieitez, C. da Silva, I. Alckmin, G. R. Borges, F. C. Corazza, J. V. Oliveira, M. A. Grompone, I. Jachmaniarn. Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures. *Renewable Energy*. 2010. №35. P. 1976–1981.
40. West A.H., Posarac D., Ellis N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS Plant. *Bioresource Technology*. 2008. V. 99. P. 6587–6601.
41. Kusdiana D, Saka S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*. 2001. V. 80(5). P. 693–698.
42. Biktashev Sh.A., Usmanov R.A., Gabitov R.R., Gazizov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Abdulgatov I.M., Yarullin R.S., Yakushev I.A. Transesterification of rapeseed and palm oils in supercritical methanol and ethanol. *Biomass Bioenergy*. 2011. V. 35. P. 2999–3011.
43. Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Бикташев Ш.А., Шамсетдинов Ф.Н., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Газизов Р.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А. Пилотная установка для непрерывной переэтерификации растительных масел в среде сверхкритического метанола и этанола // Сверхкритические Флюиды. Теория и практика. 2011. Т. 6. №3. С. 45-61.
44. Imahara H., Minami E., Hari S., Saka S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*. 2008. V. 87. P. 1-6.
45. Bunyakiat K., Makmee S., Sawangkeaw R., Ngamprasertsith S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy and Fuels*. 2006. V. 20. № 2. P. 812-817.
46. Ferenc E. Kiss, Radoslav D. Micic, Milan D. Tomic, Emilija B. Nikolic-Djoric, Mirko D. Simikic. Supercritical transesterification: Impact of different types of alcohol on biodiesel yield and LCA results. *J. of Supercritical Fluids*. 2014. № 86. P. 23– 32.
47. P. Andreo-Martínez, N. García-Martínez, M. Durán-del-Amor, J. Quesada-Medina. Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel. *Energy Conversion and Management*. 2018. V. 173. P. 187-196.
48. Dung Hoang, Samir Bensaid, Guido Saracco, Raffaele Pirone and Debora Fino. Investigation on the conversion of rapeseed oil via supercritical ethanol condition in the presence of a heterogeneous catalyst. *Green Process Synth*. 2017. V. 6. P. 91–101.

49. Anitescu G., Deshpande A., Tavlarides L.L. Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration. *Energy Fuels*. 2008. V. 22. P. 1391-1399.
50. Гумеров Ф.М., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Бикташев Ш.А., Габитов Ф.Р., Яруллин Р.С., Якушев И.А. Реализация процесса непрерывной переэтерификации растительных масел в сверхкритических флюидных средах. *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т. 25. № 6. С. 1-12.
51. F.M. Gumerov, R.A. Usmanov and others (21 authors). Biodiesel fuel. Transesterification in supercritical conditions. Kazan: Publishing House "Innovative Publishing House" Butlerov Heritage. 2017, 360 p.
52. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Дворецкий С.И., Таров В.П., Рязанцева И.А., Малахов К.С. Исследование кинетики процесса метанолиза при переработке растительного сырья в биотопливо // *Вестник ТГТУ*. 2009. №3 (15). С. 245.
53. S.X. Tan, S. Lim, H.C. Ong, Y.L. Pang. State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production. *Fuel*. 2019. V. 235. P. 886-907.
54. Stavarche C., Vinatoru M., Maeda Y. Aspect of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol. *Ultrason. Sonochem*. 2007. V. 14. P. 380-386.
55. Omotola B., Leslie P., Bamikole A., Farouk A. Low-Cost feedstock conversion to biodiesel via ultrasound technology. *Energies*. 2009. V. 3. P. 1691-1703.
56. Kumar D., Kumar G., Poonam Singh C.P. Ultrasonic-assisted transesterification of jatropha oil using solid catalyst, Na/SiO<sub>2</sub>. *Ultrason. Sonochem*. 2010. V. 17. P. 839-844.
57. Stavarche C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y. Conversion of vegetable oil to Biodiesel using ultrasonic irradiation. *Chem. Lett*. 2003. V. 32. P. 716-717.
58. Taleyarkhan R.P., Cho J.S., West C.D., Nigmatulin R.I., Block R.C. Additional evidence of nuclear emissions during acoustic cavitation. *Phys. Rev*. 2004. V. 69. P. 361-369.
59. 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. V. 16. P. 443-450.
60. Encinar J.M., Juan F., Gonzalez J.F., Rodriguez J.R. Biodiesel from Used Frying oil: Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2005. Vol. 44. P. 5491-5499.
61. Kumar D., Kumar G., Poonam Singh C.P. Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication. *Ultrason. Sonochem*. 2010. V. 17. P. 555-559.
62. Martinez-Guerra E., Gude V.G. Determining optimum pulse mode for ultrasound enhanced biodiesel production. *J. Ind. Eng. Chem*. 2016. V. 35. P. 14-19.
63. Singh A.K., Fernando S.D., Hernandez R. Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication. *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 1161-1164.
64. Cao W., Han H., Zhang J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*. 2005. V. 84. P. 347-351.
65. Han H., Cao W., Zhang J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent. *Process Biochemistry*. 2005. V. 40. P. 3148-3151.
66. Fernanda Wariss Figueiredo Bezerra, Wanessa Almeida da Costa, Mozaniel Santana de Oliveira, Eloisa Helena de Aguiar Andrade, Raul Nunes de Carvalho Junior. Transesterification of Palm Pressed-Fibers (*Elaeis guineensis* Jacq.) Oil by Supercritical Fluid Carbon Dioxide with Entrainer Ethanol. *J. of Supercritical Fluids*. 2018. V. 136. P. 136-143.
67. Van Kasteren J.M.N., Nisworo A.P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Res. Conserv. Recycl*. 2007. V. 50. № 4. P. 442-458.
68. F.M. Gumerov. Supercritical fluid technology. Economic expediency. Kazan: Publishing House of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, 2019. 440 p.
69. Dasari M.A., Goff M.J., Suppes G.J. Noncatalytic alcoholysis kinetics of soybean oil. *JAOCs*. 2003. V. 80. № 2. P. 189-192.
70. Sakai T., Kawashima A., Koshikawa T. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. *Bioresour. Technol*. 2009. №100. P. 3268-3276.
71. Ebiura T., Echizen T., Ishikawa A., Kazuhito M., Baba T. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. *Appl. Catal. A: Gen*. 2005. №283. P. 111-116.
72. Fabbri D., Bevoni V., Notari M., Rivetti F. Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate. *Fuel*. 2007. №86. P. 690-697.

73. Wang L., Yang J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel*. 2007. №86. P. 328–333.
74. Mootabadi H., Salamatinia B., Bhatia S., Abdullah A.Z. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. *Fuel*. 2010. №89. P. 1818–1825.
75. Salamatinia B., Mootabadi H., Bhatia S., Abdullah A.Z. Optimization of ultrasonic-assisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: a response surface methodology approach. *Fuel Process Technol.* 2010. №91. P. 441–448.
76. Vujicic D.J., Comic D., Zarubica A., Micic R., Boskovic G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel*. 2010. №89. P. 2054–2061.
77. Yoosuk B., Udomsap P., Buppa P., Pawnprapa K. Modification of calcite by hydration–dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: the effects of water on properties and activity. *J. Chem. Eng.* 2010. №162. P. 135–141.
78. Yoo S.J., Lee H.S., Bambang V., Kim J., Kim J.D., Lee Y.W. Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts. *Bioresour. Technol.* 2010. №101. P. 8686–8689.
79. Yang Z., Xie W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Process Technol.* 2007. №88. P. 631–638.
80. Antunes W.M., Veloso C.O., Henriques C.A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catal. Today*. 2008. №133–135. P. 548–554.
81. Hai-xin B., Xiao-Zhen S., Xiao-hua L., Shengyong L. Synthesis of porous CaO microsphere and its application in catalyzing transesterification reaction for biodiesel. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2009. №19. P. 674–677.
82. Yan S., Salley S.O., Simon K.Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. №353. P. 203–212.
83. Noiroj K., Intarapong P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S. A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renew. Energy*. 2009. №34. P. 1145–1150.
84. Lukic I., Krstic J., Jovanovic D., Skala D. Alumina/silica supported K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil. *Bioresour. Technol.* 2009. №100. P. 4690–4696.
85. Boz N., Degirmenbasi N., Kalyon D.M. Conversion of biomass to fuel: transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano-g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 2009. №89. P. 590–596.
86. Shu Q., Gao J., Nawaz Z., Liao Y., Wang D., Wang J. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon based solid acid catalyst. *Appl. Energy*. 2010. №87. P. 2589–2596.
87. Baroutian S., Aroua M.K., Abdul Raman A.A., Nik Sulaiman N.M. Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil. *Fuel Process Technol.* 2010. №91. P. 1378–1385.
88. Marchetti J.M., Errazu A.F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. *Fuel*. 2008. №87. P. 3477–3480.
89. Ramos M.J., Casas A., Rodriguez L., Romero R., Perez A. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: a case of leaching and agglomeration studies. *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. №346. P. 79–85.
90. Puna J.F., Gomes J.F., Correia M.J., Soares Dias A.P., Bordado J.C. Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel. *Fuel*. 2010. №89. P. 3602–3606.
91. Wei Z., Xu C., Li B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 2009. №100. P. 2883–2885.
92. Viriya-empikul N., Krasae P., Puttasawat B., Yoosuk B., Chollacoop N., Faungnawakij K. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresour. Technol.* 2010. №101. P. 3765–3767.
93. Chakraborty R., Bepari S., Banerjee A. Application of calcined waste fish (Labeo rohita) scale as low-cost heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Bioresour. Technol.* 2011. №102. P. 3610–3618.
94. Park Y.M., Chung S., Eom H.J., Lee J., Lee K. Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil). *Bioresour. Technol.* 2010. №101. P. 6589–6593.
95. Liu R., Wang X., Zhao X., Feng P. Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon*. 2008. №46. P. 1664–1669.

96. De Almeida Rusiene M., Noda Lucia K., Goncalves Norberto S., Meneghetti Simoni M.P., Meneghetti Mario R. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts. Appl. Catal. A: Gen. 2008. №347. P. 100–105.

97. Juan J.C., Zhang J.C., Yarmo M.A. Structure and reactivity of silica – supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent – free condition. Appl. Catal. A: Gen. 2007. №332. P. 209–215.

98. Holser Ronald A., Doll Kenneth M., Erhan Sevim Z. Metathesis of methyl soyate with ruthenium catalysts. Fuel. 2006. №85. P. 393–395.

99. Alsalmeh A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. Appl. Catal. A: Gen. 2008. №349. P. 170–176.

100. Park Y.M., Lee D.W., Kim D.K., Lee J., Lee K.Y. 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. P. 238–243.

101. R. A. Usmanov, F. M. Gumerov, F. R. Gabitov, Z. I. Zaripov, F. N. Shamsetdinov, I. M. Abdulagatov, in Liquid Fuels: Types, Properties and Production. Chap. 3: Nova Science, New York, 2012., p. 99.

102. С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров. Гетерогенный катализ при получении биодизельного топлива. Изд. LAP Lambert Academic Publishing, - 2017. 189 с.

103. S.V. Mazanov, A.R. Gabitova, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, S. Labidi, M.B. Amar, J-P. Passarello, A. Kanaev, F. Volle, B. Le Neindre. Continuous production of biodiesel from rapeseed oil by ultrasonic assist transesterification in supercritical ethanol. The Journal of Supercritical Fluids. 2016. Vol.118. P. 107–118.

104. F.M. Gumerov, S.V. Mazanov, R.A. Usmanov, A.R. Gabitova, A.I. Kourdioukov, Z.I. Zaripov. Theoretical and Experimental Study of Reaction of Transesterification of Vegetable Oils in an Alcohol Environment in the SbCF and SCF Conditions with the Ultrasonic Emulsification of Reaction Mixture and the Use of Heterogeneous Catalysts. International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography. 2017. №5. P. 40-55.

105. С.В. Мазанов, А.Р. Габитова, Л.Х. Мифтахова, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров, З.И. Зарипов, В.А. Васильев, Э.А. Каралин. Получение биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях с использованием гетерогенных катализаторов // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т.10. №2. С. 71-83.

106. С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров, Э.А. Каралин, В.А. Васильев, Р.З. Мусин. Трансэтерификация рапсового масла в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях в проточном реакторе в присутствии гетерогенного катализатора // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. №5. С. 14-24.

107. С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, Р.Д. Амирханов, Ф.М. Гумеров. Экспериментальное исследование процесса получения биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях // Проблемы энергетики. 2017. №1-2. С. 41-51.

108. S.V. Mazanov, A.R. Gabitova, L.H. Miftahova, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, V.A. Vasil'ev, E.A. Karalyn. Preparing biodiesel fuel in supercritical fluid conditions with heterogeneous catalysts. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2016. Vol. 10. №7. P. 1099–1107.

109. Мазанов С.В., Усманов Р.А., Куагу Ж.М., Ункпатэн Д.Д., Фонкоу М.Д., Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Шаповалов Ю.А., Наурызбаев М.К. Экспериментальное исследование некаталитической и каталитической реакции переэтерификации рапсового масла в сверхкритических флюидных условиях на установке проточного типа // Промышленность Казахстана. 2019. №1(105). С. 90-92.

110. Neha Lamba, Rimzhim Gupta, Jayant M. Modak, Giridhar Madras. ZnO catalyzed transesterification of Madhuca indica oil in supercritical Methanol. Fuel. 2019. Vol. 242. P. 323–333.

111. Demirbas A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. Energy Conversion and Management. 2007. Vol. 48. P. 937–941.

112. В.Б.Вольева, И.С.Белостоцкая, Н.Л.Комиссарова, Е.В.Коверзанова, Л.Н.Курковская, Р.А.Усманов, Ф.М.Гумеров. Биодизель без свободного глицерина // ЖОХ. 2015. Т. 51. №7. С. 935.

113. Mushrush G.W., Beal E.J., Hardy D.R., Hughes J.M Cummings J.C. Jet Fuel System Icing Inhibitors: Synthesis and Characterization. Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38. P. 2497.

114. Varfolomeev S.D., Gladchenko M.A., Gaydamaka S.N., Murygina V.P., Volieva V.B., Komissarova N.L., Gumerov F.M., Usmanov R.A., Koversanova E.V. Biocatalytic Conversion of Lignocellulose Materials to Fatty Acids and Ethanol with Subsequent Esterification.

Monograrh. Chemistry and Technology of plant substances. Chemical and Biochemical Aspects (Chapter 6): Apple Academic Press. Part I, 2017. - P.111-133.

115. J. George, Y. Patel, S.M. Pillai, P. Munshi. Methanol assisted selective formation of 1,2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using nBu<sub>2</sub>SnO as a catalyst. *J. Mol. Catal. Chem.* 2009. Vol. 304. P. 1-7.

116. J.R. Ochoa-Gómez, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera-Rodríguez, C. Ramírez-López, L. Lorenzo-Ibarreta. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. Vol. 366. P. 315-324.

117. M. Malyaadri, K. Jagadeeswaraiyah, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over Mg/Al/Zr catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. Vol. 401. P. 153-157.

118. L. Li, T.I. Koranyi, B.F. Sels, P.P. Pescarmona. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. *Green Chem.* 2012. Vol. 14. P. 1611-1619.

119. N. Suriyaprapadilok, B. Kitiyanan. Synthesis of Solketal from Glycerol and Its Reaction with Benzyl Alcohol. *Energy Procedia.* 2011. Vol. 9. P. 63-69.

120. J.R. Dodson, T.d.C.M. Leite, N. S. Pontes, B. Peres Pinto, C.J.A. Mota. Green acetylation of solketal and glycerol formal by heterogeneous acid catalysts to form a biodiesel fuel additive. *ChemSusChem.* 2014. Vol. 7. P. 2728-2734.

121. R. Rodrigues, M. Goncalves, D. Mandelli, P.P. Pescarmona, W.A. Carvalho. Solvent-free conversion of glycerol to solketal catalysed by activated carbons functionalised with acid groups. *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4. P. 2293-2301.

122. Valentine C. Eze, Adam P. Harvey. Continuous Reactive Coupling of Glycerol and Acetone – a Strategy for Triglyceride Transesterification and In-situ Valorisation of Glycerol by-product. *Chemical Engineering Journal.* 2018. Vol. 347. P. 41-51

123. C.X.A. da Silva, C.J.A. Mota. The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone. *Biomass Bioenergy.* 2011. Vol. 35. P. 3547-3551.

124. M.R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, H.S. Ghaziaskar, M.A. Poirier, C. Xu. Catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive in a continuous flow reactor: process optimization. *Fuel.* 2014. Vol. 128. P. 113-119.

125. Olivares-Carrillo P., Quesada-Medina J. Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel. *Journal of supercritical fluids.* 2012. №72. P. 52– 58.

126. Vieitez I., Silva C., Alckmin I., Borges G.R., Corazza F.C., Oliveira J.V., Grompone M.A., Jachmanian I. Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol. *Energy and Fuels.* 2009. №23. P. 558–563.

127. Hee-Yong Shin, Seon-Muk Lim, Seong-Youl Bae, Sea Cheon Oh. Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol. *Journal of analytical and applied pyrolysis.* 2011. №92. P. 332–338.

128. Aimaretti N., Manuale D.L., Mazziere V.M., Vera C.R., Yori J.C. Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel. *Energy and Fuels.* 2009. №23. P. 1076–1080.

129. Marulanda V.F., Anitescu G., Tavlarides L.L. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks. *J. of Supercritical Fluids.* 2010. №54. P. 53–60.

130. Chen J., Li J., Dong W., Zhang X., Tyagi R.D., Drogui P. The potential of microalgae in biodiesel production. *Renew Sustain Energy Rev.* 2018. V. 90. P. 336–346.

131. Goh B.H.H., Ong H.C., Cheah M.Y., Chen W.-H., Yu K.L., Mahlia T.M.I. Sustainability of direct biodiesel synthesis from microalgae biomass: a critical review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2019. Vol.107. P. 59–74.

132. H.T. Siow, I. Aminul, H.T. Yun. Algae derived biodiesel using nanocatalytic transesterification process. *Chem. Eng. Res. Design.* 2016. Vol. 111. P. 362–370.

133. P. De Filipis, C. Giavarini, M. Scarsella, M. Sorrentino, Transesterification processes for vegetable oils: a simple control method of methyl ester content. *Journal of the American Oil Chemists Society.* 1995. Vol. 72. P. 1399–1404.

134. F.P. Sousa, M.A. Luciano, V.M.D. Pasa. Thermogravimetry and viscometry for assessing the ester content (FAME and FAEE). *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 109. P. 133–140.

135. R.A. Usmanov, S.V. Mazanov, A.R. Gabitova, L.Kh. Miftakhova, F.M. Gumerov, R.Z. Musin, I.M. Abdulgatov. The effect of fatty acid ethyl esters concentration on the kinematic viscosity of biodiesel fuel. *J. Chem. Eng. Data.* 2015. V. 60. №11. P. 3404-3413.

136. A.R. Gabitova, S.V. Mazanov, R.A. Usmanov, Z.I. Zaripov, F.M. Gumerov, I.M. Abdulagatov. Viscometry as a method for determining concentration of fatty acid ethyl esters in biodiesel fuel. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2017. V.53. №1. P. 77-86.

137. А.Р. Габитова, С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров, И.М. Абдулагатов. Вискозиметрия как метод определения концентрации этиловых эфиров жирных кислот в биодизельном топливе // *Химия и технология топлив и масел*. 2017. №1. С. 47-51.

138. M.E. Borges, L. Diaz, J. Gavín, A. Brito. Estimation of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples from dynamic viscosity measurements. *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. P. 597–599.

139. G. Knothe, K.R. Steidley. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel*. 2007. V. 86. P. 2560–2567.

140. D. Valeri, A.J.A. Meirelles. Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures. *JAOCs*. 1997. V. 10. P. 1221-1226.

141. D. Kusdiana, S. Saka. Two-step preparation for catalyst-free biodiesel production: hydrolysis and methyl esterification. *Applied Biochem, Biotechnol*. 2004. V.113. №1. P. 781-791.

142. D'Ippolito S.A., Yori J.C., Iturria M.E., Pieck C.L., Vera C.R. Analysis of a two-step, noncatalytic, supercritical biodiesel production process with heat recovery. *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 339-346.

143. Minami, E. Saka, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel*. 2006. V. 85(17-18). P. 2479-2483.

144. Z. Iham, S. Saka. Two-step supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. № 8. P. 2735-2740.

145. Y. Sugami, E. Minami, S. Saka. Renewable diesel production from rapeseed oil with hydrothermal hydrogenation and subsequent decarboxylation. *Fuel*. 2016. V. 166. P. 376-381.

146. F.L. Martinovic, F.E. Kiss, R.D. Micic, M.Đ. Simikić, M.D. Tomić. Comparative techno-economic analysis of single-step and two-step biodiesel production with supercritical methanol based on process simulation. *Chemical Engineering Research and Design*. 2018. V. 132. P. 751-765.

#### Авторы публикации

**Мазанов Сергей Валерьевич** – канд. техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

**Гумеров Фарид Мухамедович** – д-р техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

**Усманов Рустем Айтуганович** – д-р техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

**Габитова Асия Радифовна** – канд. техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

**Зарипов Зуфар Ибрагимович** – д-р техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

**Варфоломеев Сергей Дмитриевич** – д-р хим. наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

**Вольева Виолетта Борисовна** – канд. хим. наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

**Шаповалов Юрий Александрович** – д-р техн. наук, Казахский национальный университет им. аль-Фараби

#### References

1. Cvengrosova Z, Cvengros J, Hronce M. Rapeseed oil ethyl esters as alternative fuels and their quality control. *Petroleum and Coal*. 1997;39:36-40.

2. Wevten H, Willems L, Adriansen W, et al. Transesterification reaction of vegetable oil in supercritical methanol. *Proc. of the 8 th Meeting on Supercritical Fluids. Bordeaux (France)*.

2002;1:139-144.

3. Marchenko GN, Altynbaeva ER. Prospects for the use of new types of fuel and the development of renewable energy sources. *Vestnik KSEU*. 2010;4:6-13.

4. Moiseev I, Tarasov V, Trusov L. Evolution of bioenergetics. Algae time. *Chemistry Journal*. 2009;12:24-29.

5. Sawangkeaw R, Bunyakiat K, Ngamprasertsith S. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009). *J. of Supercritical Fluids*. 2010;55:1-13.

6. Coronado CR, de Carvalho JA Jr, Silveira JL. Biodiesel CO<sub>2</sub> emissions: a comparison with the main fuels in the Brazilian market. *Fuel Processing Technology*. 2009;90:204-211.

7. Hu Z, Tan P, Yan X, et al. Life cycle energy, environment and economic assessment of soybean-based biodiesel as an alternative automotive fuel in China. *Energy*. 2008;33:1654-1658.

8. Math MC, Kumar SP, Chetty SV. Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review. *Energy for Sustainable Development*. 2010;14(4):339-345.

9. Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007;11:1300-1311.

10. Glisic S, Skala D. The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions. *J. of Supercritical Fluids*. 2009;49:293-301.

11. Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 1999;70:1-15.

12. Gazizov RA, Bilalov TR, Gumerov FM, et al. Biodiesel has come close to Russian borders. *Oil and Capital*. 2002;1:72-74.

13. Dvoretzky DS, Nagornov SA, Ermakov AA, et al. Technology for obtaining biodiesel fuel using heterophase catalysts and microwave heating. *Problems of Modern Science and Practice. Specialist. Release*. 2012;39:136-143.

14. Shibasaki-Kitakawa N, Honda H, Kuribayashi H, et al. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresour Technol*. 2007;98:416-421.

15. Co CET, Tan MC, Diamante JAR, et al. Razon, Internal mass-transfer limitations on the transesterification of coconut oil using an anionic ion exchange resin in a packed bed reactor. *Catalysis Today*. 2011;174:54-58.

16. Falco MG, Córdoba CD, Capeletti MR, et al. Basic ion exchange resins as heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis. *Adv Mater Res*. 2010;132:220-227.

17. Feng Y, Zhang A, Li J, et al. A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresour Technol*. 2011;102:3607-3609.

18. Russbuedt BME, Hoelderich WF. New sulfonic acid ion-exchange resins for the preesterification of different oils and fats with high content of free fatty acids. *Applied Catalysis A: General*. 2009;362:47-57.

19. De Rezende SM, de Castro Reis M, Reid MG, et al. Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). *Applied Catalysis A: General*. 2008;349:198-203.

20. Lima DG, Soares VCV, Ribeiro EB, et al. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004;71: 987-996.

21. Hamze H, Akia M, Yazdani F. Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology. *Process Saf Environ Prot*. 2015;94:1-10.

22. Gurunathan B, Ravi A. Biodiesel production from waste cooking oil using copper doped zinc oxide nanocomposite as heterogeneous catalyst. *Bioresour Technol*. 2015;188:124-127.

23. Maneerung T, Kawi S, Dai Y, et al. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. *Energy Convers Manage*. 2016;123:487-97.

24. Nisar J, Razaq R, Farooq M, et al. Enhanced biodiesel production from Jatropha oil using calcined waste animal bones as catalyst. *Renew Energy*. 2017;101:111–119.

25. Tshizanga N, Aransiola EF, Oyekola O. Optimisation of biodiesel production from waste vegetable oil and eggshell ash. *South African J Chem Eng*. 2017;23:145–156.

26. Roschat W, Phewphong S, Khunchalee J, et al. Biodiesel production by ethanolysis of palm oil using SrO as a basic heterogeneous catalyst. *Mater Today: Proc*. 2018;5:13916-13921.

27. Keera ST, El Sabagh SM, Taman AR. Castor oil biodiesel production and optimization. *Egypt J Pet*. 2018;27:979–984.

28. Elango RK, Sathiasivan K, Muthukumar C, et al. Transesterification of castor oil for biodiesel production: process optimization and characterization. *Microchem J*. 2019;145:1162-1168.

29. Nayak MG, Vyas AP. Optimization of microwave-assisted biodiesel production from Papaya oil using response surface methodology. *Renew Energy*. 2019;138:18–28.
30. Anwar M, Rasul M, Ashwath N. Optimization of biodiesel production from stone fruit kernel oil. *Energy Procedia*. 2019;160:268-276.
31. Kashyap SS, Gogate PR, Joshi SM. Ultrasound assisted intensified production of biodiesel from sustainable source as karanja oil using interesterification based on heterogeneous catalyst ( $\gamma$ -alumina). *Chem Eng Process Intensif*. 2019;136:11–16.
32. Ambat I, Srivastava V, Haapaniemi E, et al. Nano-magnetic potassium impregnated ceria as catalyst for the biodiesel production. *Renew Energy*. 2019;139:1428–36.
33. Saka S, Kusdiana D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*. 2001;80:225-231.
34. Kusdiana D, Saka S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*. 2004;91:289–295.
35. Demirbas A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*. 2009;50:923–927.
36. Kusdiana D, Saka S. Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *J. Chem. Eng. Jpn*. 2001;34(3):383-387.
37. De Boer K, Bahri PA. Supercritical methanol for fatty acid methyl ester production: a review. *Biomass Bioenergy*. 2011;35:989–991.
38. Warabi Y, Kusdiana D, Saka S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*. 2004;91:283-287.
39. Vieitez I, da Silva C, Alckmin I, et al. Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures. *Renewable Energy*. 2010;35:1976–1981.
40. West AH, Posarac D, Ellis N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS Plant. *Bioresource Technology*. 2008;99:6587–6601.
41. Kusdiana D, Saka S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*. 2001;80(5):693–8.
42. Biktashev SA, Usmanov RA, Gumerov FM, et al. Transesterification of rapeseed and palm oils in supercritical methanol and ethanol. *Biomass Bioenergy*. 2011;35:2999–3011.
43. Usmanov RA, Gabitov RR, Biktashev ShA, et al., Pilot plant for continuous interesterification of vegetable oils in supercritical methanol and ethanol. *Supercritical Fluids. Theory and practice*. 2011;3:45-61.
44. Imahara H, Minami E, Hari S, et al. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*. 2008;87:1-6.
45. Bunyakiat K, Makmee S, Sawangkeaw R, et al. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy and Fuels*. 2006;20(2):812-817.
46. Kiss FE, Micic RD, Tomic MD, et al. Supercritical transesterification: Impact of different types of alcohol on biodiesel yield and LCA results. *J. of Supercritical Fluids*. 2014;86:23-32.
47. Andreo-Martínez P, García-Martínez N, Durán-del-Amor M, et al. Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel. *Energy Conversion and Management*. 2018;173:187-196.
48. Hoang D, Bensaid S, Saracco G, et al. Investigation on the conversion of rapeseed oil via supercritical ethanol condition in the presence of a heterogeneous catalyst. *Green Process Synth*. 2017;6:91–101
49. Anitescu G, Deshpande A, Tavlarides LL. Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration. *Energy Fuels*. 2008;22:1391-1399.
50. Gumerov FM, Usmanov RA, Gabitov RR, et al. Implementation of the process of continuous interesterification of vegetable oils in supercritical fluid media. *Butlerov Communications*. 2011;6(25):1-12.
51. Gumerov FM, Usmanov RA, Mazanov SV, et al. Biodiesel fuel. Transesterification under supercritical fluid conditions. Monograph. - Kazan: Publishing house LLC "Innovative Publishing House "Butlerovskoye heritage", 2017. – 360 p.
52. Nagornov SA, Romantsova SV, Dvoretzky SI, et al. Study of the kinetics of the methanolysis process during the processing of plant raw materials into biofuels. *Vestnik TSTU*. 2009;3(15):245.
53. Tan SX, Lim S, Ong HC, et al. State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production. *Fuel*. 2019;235:886-907.
54. Stavarache C, Vinatoru M, Maeda Y. Aspect of ultrasonically assisted

- transesterification of various vegetable oils with methanol. *Ultrason. Sonochem.* 2007;14:380-386.
55. Omotola B, Leslie P, Bamikole A, et al. Low-Cost feedstock conversion to biodiesel via ultrasound technology. *Energies.* 2009;3:1691–1703.
56. Kumar D, Kumar G, Poonam SCP. Ultrasonic-assisted transesterification of jatropha oil using solid catalyst, Na/SiO<sub>2</sub>. *Ultrason. Sonochem.* 2010;17:839–844.
57. Stavarache C, Vinatoru M, Nishimura R, et al. Conversion of vegetable oil to Biodiesel using ultrasonic irradiation. *Chem. Lett.* 2003;32:716–717.
58. Taleyarkhan RP, Cho JS, West CD, et al. Additional evidence of nuclear emissions during acoustic cavitation. *Phys. Rev.* 2004;69:361–369.
59. Encinar JM, González JF, Rodríguez JJ, et al. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol. *Energy Fuels.* 2002;16:443-450.
60. Encinar JM, Juan F, Gonzalez JF, et al. Biodiesel from Used Frying oil: Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. *Ind.Eng.Chem. Res.* 2005;44:5491-5499.
61. Kumar D, Kumar G, Singh CP, et al. Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication. *Ultrason. Sonochem.* 2010;17:555–559.
62. Martinez-Guerra E, Gude VG. Determining optimum pulse mode for ultrasound enhanced biodiesel production. *J. Ind. Eng. Chem.* 2016;35:14–19.
63. Singh AK, Fernando SD, Hernandez R. Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication. *Energy Fuels.* 2007;21:1161–1164.
64. Cao W, Han H, Zhang J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel.* 2005;84:347–351.
65. Han H, Cao W, Zhang J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent. *Process Biochemistry.* 2005;40:3148–3151.
66. Bezerra FWF, da Costa WA, de Oliveira MS, et al. Transesterification of Palm Pressed-Fibers (*Elaeis guineensis* Jacq) Oil by Supercritical Fluid Carbon Dioxide with Entrainer Ethanol. *J. of Supercritical Fluids.* 2018;136:136-143.
67. Van Kasteren JMN, Nisworo AP. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Res. Conserv. Recycl.* 2007;50(4):442–458.
68. Gumerov FM. Supercritical fluid technologies. Economic feasibility, Kazan: Ed. AS RT, 2019. – 440 p.
69. Dasari MA, Goff MJ, Suppes GJ. Noncatalytic alcoholysis kinetics of soybean oil. *JAOCs.* 2003;80(2):189-192.
70. Sakai T, Kawashima A, Koshikawa T. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. *Bioresour. Technol.* 2009;100:3268–3276.
71. Ebiura T, Echizen T, Ishikawa A, et al. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.* 2005;283:111–116.
72. Fabbri D, Bevoni V, Notari M, et al. Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate. *Fuel.* 2007;86:690–697.
73. Wang L, Yang J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel.* 2007;86:328–333.
74. Mootabadi H, Salamatinia B, Bhatia S, et al. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. *Fuel.* 2010;89:1818–1825.
75. Salamatinia B, Mootabadi H, Bhatia S, et al. Optimization of ultrasonic-assisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: a response surface methodology approach. *Fuel Process Technol.* 2010;91:441–448.
76. Vujicic DJ, Comic D, Zarubica A, et al. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel.* 2010;89:2054–2061.
77. Yoosuk B, Udomsap P, Buppa P, et al. Modification of calcite by hydration–dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: the effects of water on properties and activity. *J. Chem. Eng.* 2010;162:135–141.
78. Yoo SJ, Lee HS, Bambang V, et al. Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts. *Bioresour. Technol.* 2010;101:8686–8689.
79. Yang Z, Xie W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Process Technol.* 2007;88:631–638.
80. Antunes WM, Veloso CO, Henriques CA. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catal. Today.* 2008;133–135:548–554.
81. Hai-xin B, Xiao-Zhen S, Xiao-hua H, et al. Synthesis of porous CaO microsphere and

its application in catalyzing transesterification reaction for biodiesel. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2009;19:674–677.

82. Yan S, Salley SO, Simon KY. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2009;353:203–212.

83. Noiroj K, Intarapong P, Luengnaruemitchai A, et al. A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renew. Energy*. 2009;34:1145–1150.

84. Lukic I, Krstic J, Jovanovic D, et al. Alumina/silica supported K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil. *Bioresour. Technol.* 2009;100:4690–4696.

85. Boz N, Degirmenbasi N, Kalyon DM. Conversion of biomass to fuel: transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano-g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 2009;89:590–596.

86. Shu Q, Gao J, Nawaz Z, et al. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst. *Appl. Energy*. 2010;87:2589–2596.

87. Baroutian S, Aroua MK, Abdul Raman AA, et al. Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil. *Fuel Process Technol.* 2010;91:1378–1385.

88. Marchetti JM, Errazu AF. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. *Fuel*. 2008;87:3477–3480.

89. Ramos MJ, Casas A, Rodriguez L, et al. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: a case of leaching and agglomeration studies. *Appl. Catal. A: Gen.* 2008;346:79–85.

90. Puna JF, Gomes JF, Correia MJ, et al. Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel. *Fuel*. 2010;89:3602–3606.

91. Wei Z, Xu C, Li B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 2009;100:2883–2885.

92. Viriya-empikul N, Krasae P, Puttasawat B, et al. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresour. Technol.* 2010;101:3765–3767.

93. Chakraborty R, Bepari S, Banerjee A. Application of calcined waste fish (*Labeo rohita*) scale as low-cost heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Bioresour. Technol.* 2011;102:3610–3618.

94. Park YM, Chung S, Eom HJ, et al. Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil). *Bioresour. Technol.* 2010;101:6589–6593.

95. Liu R, Wang X, Zhao X, et al. Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon*. 2008;46:1664–1669.

96. De Almeida RM, Noda LK, Goncalves NS, et al. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2008;347:100–105.

97. Juan JC, Zhang JC, Yarmo MA. Structure and reactivity of silica – supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent – free condition. *Appl. Catal. A: Gen.* 2007;332:209–215.

98. Holser RA, Doll KM, Erhan SZ. Metathesis of methyl soyate with ruthenium catalysts. *Fuel*. 2006;85:393–395.

99. Alsalmeh A, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov IV. Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. *Appl. Catal. A: Gen.* 2008;349:170–176.

100. Park YM, Lee DW, Kim DK, et al. 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.

101. Usmanov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., et al. Liquid Fuels: Chap. 3. Types, Properties and Production. Nova Science, 2012. p. 99.

102. Mazanov SV, Usmanov RA, Gumerov FM. Heterogeneous catalysis in the production of biodiesel fuel. Publishing house nLAP Lambert Academic Publishing, 2017, - 189 p.

103. Mazanov SV, Gabitova AR, Usmanov RA, et al. Continuous production of biodiesel from rapeseed oil by ultrasonic assist transesterification in supercritical ethanol. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2016;118:107–118.

104. Gumerov FM, Mazanov SV, Usmanov RA, et al. Theoretical and Experimental Study of Reaction of Transesterification of Vegetable Oils in an Alcohol Environment in the SbcF and SCF Conditions with the Ultrasonic Emulsification of Reaction Mixture and the Use of Heterogeneous Catalysts. *International Journal of Analytical Mass Spectrometry and*

*Chromatography*. 2017;5:40-55.

105. Mazanov SV, Gabitova AR, Gumerov FM, et al. Production of biodiesel fuel under supercritical fluid conditions using heterogeneous catalysts. *Supercritical Fluids: Theory and Practice*. 2015;2(10):71-83.

106. Mazanov SV, Usmanov RA, Gumerov FM, et al. Transesterification of rapeseed oil in an ethanol medium under supercritical fluid conditions in a flow reactor in the presence of a heterogeneous catalyst. *Izvestiya vuzov. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2014;5:14-24.

107. Mazanov SV, Usmanov RA, Gumerov FM, et al. Experimental study of the process of obtaining biodiesel fuel under supercritical fluid conditions. *Problemy Energetiki*. 2017;1-2:41-51.

108. Mazanov SV, Gabitova AR, Miftahova LH, et al. Preparing biodiesel fuel in supercritical fluid conditions with heterogeneous catalysts. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2016;10(7):1099–1107.

109. Mazanov SV, Usmanov RA, Gumerov FM, et al. Experimental study of non-catalytic and catalytic reactions of interesterification of rapeseed oil under supercritical fluid conditions in a flow-type unit. *Industry of Kazakhstan*. 2019;1(105):90-92.

110. Lamba N, Gupta R, Modak JM, et al. ZnO catalyzed transesterification of Madhuca indica oil in supercritical Methanol. *Fuel*. 2019;242:323–333.

111. Demirbas A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. *Energy Conversion and Management*. 2007;48:937–941.

112. Vol'eva VB, Belostotskaya IS, Komissarova NL, et al. Biodiesel without free glycerin. *Journal of Organic Chemistry*. 2015;51:935.

113. Mushrush GW, Beal EJ, Hardy DR, et al. Jet Fuel System Icing Inhibitors: Synthesis and Characterization. *J.C. Ind. Eng. Chem*. 1999;38(6):2497-2502.

114. Varfolomeev SD, Gladchenko MA, Gaydamaka SN, et al. Biocatalytic Conversion of Lignocellulose Materials to Fatty Acids and Ethanol with Subsequent Esterification. Chemistry and Technology of plant substances. Chemical and Biochemical Aspects (Chapter 6). Apple Academic Press. Part I, 2017. - P.111-133.

115. George J, Patel Y, Pillai SM, et al. Methanol assisted selective formation of 1,2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using nBu<sub>2</sub>SnO as a catalyst. *J. Mol. Catal. Chem*. 2009;304:1-7.

116. Ochoa-Gómez JR, Gómez-Jiménez-Aberasturi O, Maestro-Madurga B, et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. *Appl. Catal. A: Gen*. 2009;366:315-324.

117. Malyaadri M, Jagadeeswaraiah K, Sai Prasad PS, et al. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over Mg/Al/Zr catalysts. *Appl. Catal. A: Gen*. 2011;401:153-157.

118. Li L, Koranyi TI, Sels BF, et al. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. *Green Chem*. 2012;14:1611-1619.

119. Suriyaprapadilok N, Kitiyanan B. Synthesis of Solketal from Glycerol and Its Reaction with Benzyl Alcohol. *Energy Procedia*. 2011;9:63-69.

120. Dodson JR, Leite TCM, Pontes NS, et al. Green acetylation of solketal and glycerol formal by heterogeneous acid catalysts to form a biodiesel fuel additive. *ChemSusChem*. 2014;7:2728-2734.

121. Rodrigues R, Goncalves M, Mandelli D, et al. Solvent-free conversion of glycerol to solketal catalysed by activated carbons functionalised with acid groups. *Catal. Sci. Technol*. 2014;4:2293-2301.

122. Eze VC, Harvey AP. Continuous Reactive Coupling of Glycerol and Acetone – a Strategy for Triglyceride Transesterification and In-situ Valorisation of Glycerol by-product. *Journal: Chemical Engineering Journal*. 2018;347:41-51.

123. Da Silva CXA, Mota CJA. The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone. *Biomass Bioenergy*. 2011;35:3547-3551.

124. Nanda MR, Yuan Z, Qin W, et al. Catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive in a continuous flow reactor: process optimization. *Fuel*. 2014;128:113-119.

125. Olivares-Carrillo P, Quesada-Medina J. Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel. *Journal of supercritical fluids*. 2012;72:52– 58.

126. Vieitez I, Silva C, Alckmin I, et al. Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol. *Energy and Fuels*. 2009;23:558–563.

127. Shin HY, Lim SM, Bae SY, et al. Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2011;92:332–338.

128. Aimaretti N, Manuale DL, Mazzieri VM. Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel. *Energy and Fuels*. 2009;23:1076–1080.
129. Marulanda VF, Anitescu G, Tavlarides LL. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks. *J. of Supercritical Fluids*. 2010;54:53–60.
130. Chen J, Li J, Dong W, et al. The potential of microalgae in biodiesel production. *Renew Sustain Energy*. 2018;90:336–346.
131. Goh BHH, Ong HC, Cheah MY, et al. Sustainability of direct biodiesel synthesis from microalgae biomass: a critical review. *Renew Sustain Energy*. 2019;107:59–74.
132. Siow HT, Aminul I, Yun HT. Algae derived biodiesel using nanocatalytic transesterification process. *Chem. Eng. Res*. 2016;111:362–370.
133. De Filipis P, Giavarini C, Scarsella M, et al. Transesterification processes for vegetable oils: a simple control method of methyl ester content. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1995;72:1399–1404.
134. Sousa FP, Luciano MA, Pasa VMD. Thermogravimetry and viscometry for assessing the ester content (FAME and FAEE). *Fuel Process. Technol*. 2013;109:133–140.
135. Usmanov RA, Mazanov SV, Gabitova AR, et al. The effect of fatty acid ethyl esters concentration on the kinematic viscosity of biodiesel fuel. *J. Chem. Eng*. 2015;60(11):3404-3413.
136. Gabitova AR, Mazanov SV, Usmanov RA, et al. Viscometry as a method for determining concentration of fatty acid ethyl esters in biodiesel fuel. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2017;53(1):77-86.
137. Gabitova AR, Mazanov SV, Usmanov RA, et al. Viscometry as a method for determining the concentration of ethyl esters of fatty acids in biodiesel fuel. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 2017;1:47-51.
138. Borges ME, Díaz L, Gavín J, et al. Estimation of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples from dynamic viscosity measurements. *Fuel Processing Technology*. 2011;92:597–599.
139. Knothe G, Steidley KR. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel*. 2007;86:2560–2567.
140. Valeri D, Meirelles AJA. Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures. *JAOCS*. 1997;10:1221-1226.
141. Kusdiana D, Saka S. Two-step preparation for catalyst-free biodiesel production: hydrolysis and methyl esterification. *Applied Biochem, Biotechnol*. 2004;113(1):781-791.
142. D'Ippolito SA, Yori JC, Iturria ME, et al. Analysis of a two-step, noncatalytic, supercritical biodiesel production process with heat re-recovery. *Energy Fuels*. 2007;21:339-346.
143. Minami E, Saka S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel*. 2006;85:2479-2483.
144. Ilham Z, Saka S. Two-step supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Bioresource Technology*. 2010;101(8):2735-2740.
145. Sugami Y, Minami E, Saka S. Renewable diesel production from rapeseed oil with hydrothermal hydrogenation and subsequent decarboxylation. *Fuel*. 2016;166:376-381.
146. Martinovic FL, Kiss FE, Micic RD, et al. Comparative techno-economic analysis of single-step and two-step biodiesel production with supercritical methanol based on process simulation. *Chemical Engineering Research and Design*. 2018;132:751-765.

#### **Authors of the publication**

**Sergey M. Valerievich** –Kazan National Research Technological University.

**Farid M. Gumerov** –Kazan National Research Technological University.

**Rustem A. Usmanov** –Kazan National Research Technological University.

**Asiya R. Gabitova** –Kazan National Research Technological University.

**Zufar I. Zaripov** - Kazan National Research Technological University.

**Sergey D. Varfolomeev** –Institute of Biochemical Physics N.M. Emanuel RAS

**Violetta B. Vol'eva** – Institute of Biochemical Physics N.M. Emanuel RAS

**Yury A. Sharovalov** – Kazakh National University al-Farabi.

***Получено***

***17.06.2022 г.***

***Отредактировано***

***30.06.2022 г.***

***Принято***

***04.07.2022 г.***