

И.А. Зернина, Д.А. Казаков, В.В. Вольхин

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БИОДИЗЕЛЯ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

Исследованы некоторые закономерности распределения компонентов системы между масляной и спиртовой фазами. Показано, что введение добавок этилолеата и олеиновой кислоты в систему масло – спирт в значительной мере влияет на растворимость масла в спиртовой фазе. Выяснено, что добавки этилолеата и олеиновой кислоты увеличивают скорость реакции переэтерификации. Полученные данные позволяют более четко представить взаимосвязь между скоростью взаимодействия и распределением реагентов между фазами системы.

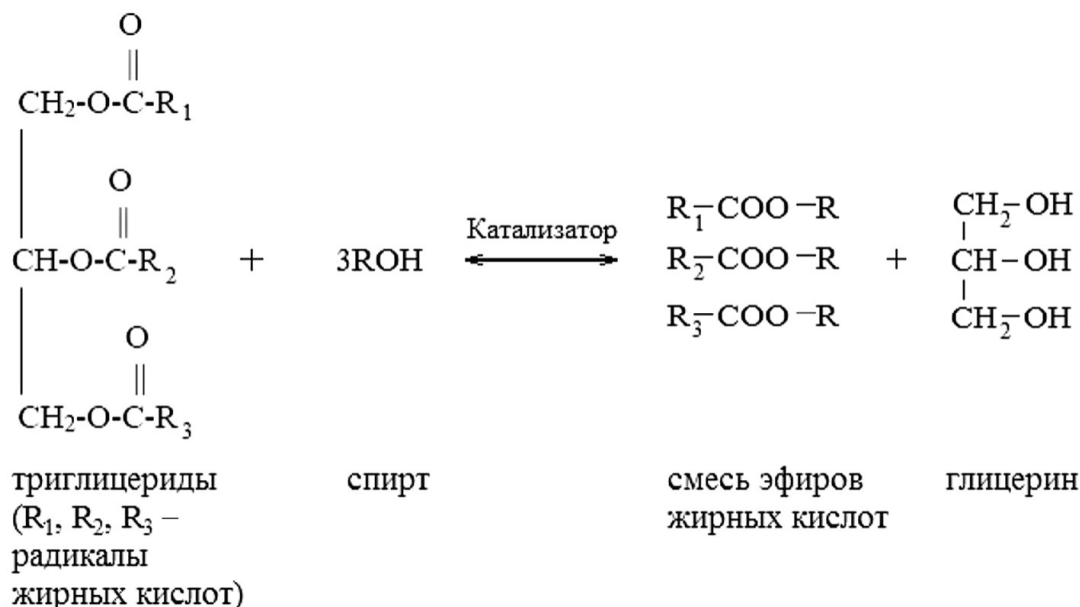
В последние годы все больший интерес проявляется к исследованиям и разработкам в области биотоплив. Известно, что транспорт – один из самых крупных загрязнителей атмосферы [1], в том числе вредными компонентами: окислами серы, монооксидом углерода, продуктами неполного сгорания топлива. Использование биотоплив позволяет снизить подобные выбросы до 3–3,5 раз [1–3]. Однако потребление пищевых видов биомассы для топливных целей вошло в противоречие с использованием их для производства пищевых продуктов. Возникла необходимость перехода на биотоплива второго поколения, сырьем для которых должны стать непищевые виды биомассы. Вместе с тем эти виды сырья оказались более трудными для переработки, поэтому необходимы дополнительные научные исследования и разработки, чтобы выйти на приемлемые технологические и экономические показатели производства биодизеля второго поколения.

Объекты исследования. Нами выбраны отработанные растительные масла в качестве сырья для производства биодизеля. Источником отработанных масел является пищевая промышленность (заводы по производству снековой продукции), рестораны, кафе, пекарни, фритюрни и другие предприятия общественного питания. Частично накап-

ливаются также некачественные (прогорклые) растительные масла или масла с истекшим сроком годности (склады, магазины).

В странах Европейского союза ресурсы отработанных масел оцениваются в 0,7–1,0 млн т/год, в Китае – 2,5 млн т/год [4]. Следует принимать во внимание, что в отработанных маслах при термической обработке накапливаются токсичные вещества и поэтому их дальнейшее использование для пищевых целей недопустимо. Не менее важными являются экономические показатели. При существующем соотношении цен стоимость биодизеля выше стоимости дизельного топлива, получаемого из нефти. При этом стоимость сырья достигает 80 % от стоимости биодизеля как конечного продукта [5]. Следовательно, стоимость биодизеля можно существенно снизить, если в качестве сырья использовать отходы производства, например, отработанного масла после жарки пищевых продуктов.

Химические и физико-химические основы процессов при производстве биодизеля. Растительные масла представляют собой смесь триглицеридов жирных кислот. При их взаимодействии с низкомолекулярным спиртом R–ОН (метанолом, этанолом или бутанолом) в присутствии катализатора происходит реакция переэтерификации. Применительно к производству биодизеля, продуктами переэтерификации являются моноалкильные эфиры жирных кислот, представляющие собой биодизель, и глицерин. Реакцию переэтерификации можно выразить следующим уравнением:



В качестве катализаторов обычно используют основания NaOH, KOH или CH₃ONa (основной катализ) и кислоты H₂SO₄, HCl (кислотный катализ).

Реакция переэтерификации протекает по стадиям, промежуточными продуктами процесса являются моно- и диглицериды. При содержании свободных жирных кислот (СЖК) более 0,5 % и щелочном катализе развивается процесс их омыления, что вызывает образование устойчивой эмульсии, повышает вязкость системы, возможно образование геля. Все это затрудняет протекание дальнейших стадий производства, приводит к снижению выхода эфиров [6, 7]. Поэтому целесообразна предварительная этерификация свободных жирных кислот с применением кислотного катализа, например H_2SO_4 .

Вопрос о механизме протекания реакции переэтерификации на сегодняшний момент изучен слабо. До сих пор в литературе нет единого мнения о реакционной зоне, т.е. месте, где непосредственно осуществляется переэтерификация или местах, где протекают ее отдельные стадии. Ряд авторов утверждает, что реакция протекает на поверхности раздела фаз [8], некоторые полагают, что реакция протекает внутри масляной фазы [9]. Таким образом, реакционная зона и места сосредоточения реагентов могут находиться в разных фазах, а это порождает диффузионные ограничения на взаимодействие в системе и, соответственно, возрастает влияние на скорость реакции гидродинамических условий. Влияние перемешивания на переэтерификацию было подтверждено в предыдущих исследованиях, проводимых нами ранее [10]. Однако избыточное увеличение скорости перемешивания смеси жидкостей приводит к эмульгированию. При росте скорости перемешивания уменьшается диаметр капель эмульсии и, соответственно, увеличивается поверхность контакта фаз согласно эмпирическому уравнению [8]

$$d = 4782 \cdot v^{-1,825},$$

где d – диаметр капель диспергированной жидкости, мм; v – скорость вращения мешалки, об/мин, уравнение справедливо при $v \geq 90$ об/мин.

При этом поверхность контакта фаз a зависит обратно пропорционально от среднего диаметра капель диспергированной жидкости [8]:

$$a = (6 \cdot \varphi) / d,$$

где φ – содержание диспергированной фазы.

Оценочные значения размеров капель эмульсии и площади контакта фаз по эмпирическим зависимостям для системы масло – спирт показаны в табл. 1.

Диаметр капель эмульсии и площадь контакта фаз при разных скоростях перемешивания

Скорость вращения мешалки, об/мин	Диаметр капель d , м	Удельная поверхность контакта фаз a , м ² /м ³
0	–	0,0237
300	$0,144 \cdot 10^{-3}$	14566
600	$0,041 \cdot 10^{-3}$	51610
900	$0,019 \cdot 10^{-3}$	108168
1200	$0,011 \cdot 10^{-3}$	182858

Казалось бы, увеличение площади контакта фаз полезно для межфазного транспорта реагентов. Но реакция при этом ускоряется не столь значительно (увеличение скорости составляет не более 4 раз [10]). Это дает основание предположить, что процессы, происходящие в системе, связаны не только с площадью поверхности раздела фаз, но и с объемами и составами спиртовой и масляной фаз. Масло и спирт мало растворимы друг в друге, а катализатор (H_2SO_4) сосредоточен, в основном, в спиртовой фазе. Не совсем понятно распределение продуктов между масляной и спиртовой фазами. Эти характеристики рассматриваемой системы почти не обсуждаются в литературе, что затрудняет управление процессом производства биодизеля из отработанных растительных масел.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование распределения компонентов системы между масляной и спиртовой фазой и определение состава фаз реакционной системы при производстве биодизеля.

Методики эксперимента. Объекты исследования: масло подсолнечное рафинированное (МПП) по ГОСТ 52462–2005 и масло подсолнечное отработанное (МПО) – отход пищевого производства. Контроль основных характеристик образцов масла осуществляли по ГОСТ Р 52110–2003 и ГОСТ 5472–50. Содержание жирных кислот в образцах масла определяли после перевода их в метиловые эфиры методом газовой хроматографии по ГОСТ Р 51483–99. Для выполнения анализа использовали газовый хроматограф «Кристалл-5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с капиллярной колонкой HP FFAP 50 м × 0,32 мм × 0,5 мкм и пламенно-ионизационным детектором (ПИД), газ-носитель – гелий. В качестве стандартов использовали метиловые и этиловые эфиры жирных кислот.

Кислотное число масел определяли методом кислотно-основного титрования в спиртово-эфирной среде с использованием фенолфталеина в качестве индикатора.

Запись ИК-спектров проводили с помощью ИК-фурье-спектрометра Nicolet 380 («ThermoScientific», США), снабженного приставкой однократного неполного внутреннего отражения (НПВО), с кристаллом ZnSe, в диапазоне волновых чисел от 4000 до 600 см⁻¹, полагая, что площади соответствующих пиков в спектре пропорциональны массовым содержаниям компонентов.

Приготовление сложных эфиров этанола и жирных кислот и распределение компонентов осуществляли в реакторе, представляющем собой стеклянный сосуд объемом 30 мл, оборудованный магнитной мешалкой, погруженный в термостатируемую ячейку. Для изучения распределения компонентов ячейку термостатировали при перемешивании, затем перемешивание отключали и смесь выдерживали при заданной температуре 20 мин для установления равновесия и полного разделения фаз. После этого отбирали верхнюю и нижнюю фазы и анализировали на содержание определяемого компонента. Молярное соотношение масло/спирт в экспериментах составляет 1:30. Количество добавляемого катализатора H₂SO₄ – 1 % (мас.).

Переэтерификацию в присутствии олеиновой кислоты проводили в реакторе BIOSTAT A plus (Sartorius BBI Systems, Германия) с эллиптическим днищем и открытой 6-лопастной турбинной мешалкой, соотношение масло/спирт 1:30 (мол.), количество катализатора, добавляемого в систему, – 1 % (мас.) H₂SO₄, температура процесса – 60 °С, скорость вращения мешалки – 600 об/мин. Через равные промежутки времени отбирали пробы реакционной смеси и определяли в ней кислотное число (КЧ).

Результаты экспериментов и обсуждение.

Распределение компонентов в двухфазной системе. Для изучения состава реакционной смеси было проанализировано распределение компонентов, участвующих в процессе переэтерификации. Изучалось распределение жирных кислот (на примере олеиновой кислоты), эфиров жирных кислот (на примере этилолеата), моно- и диглицеридов (промежуточных продуктов реакции переэтерификации), серной кислоты (катализатор) в системе масло – спирт при различных температурах. Содержание моно- и диглицеридов определяли методом ИК-спектроскопии. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Распределение компонентов в системе масло–спирт при 70 °С

Компонент	C*, моль/л		K _p **
	Спиртовая фаза	Масляная фаза	
Олеиновая кислота	0,152	0,156	0,98
Этилолеат	0,034	0,103	0,33
H ₂ SO ₄	0,328	0,010	32,8

* C – концентрация компонента в фазе, моль/л;

** K_p – константа распределения (коэффициент распределения) компонента между фазами, определяемая как отношение равновесных концентраций в фазах при заданной температуре.

На представленных ИК-спектрах (рис. 1) видно, что для моно- и диглицеридов характерна широкая сильная полоса колебаний группы ОН около 3470 см⁻¹, которая проявляется в исследуемых образцах.

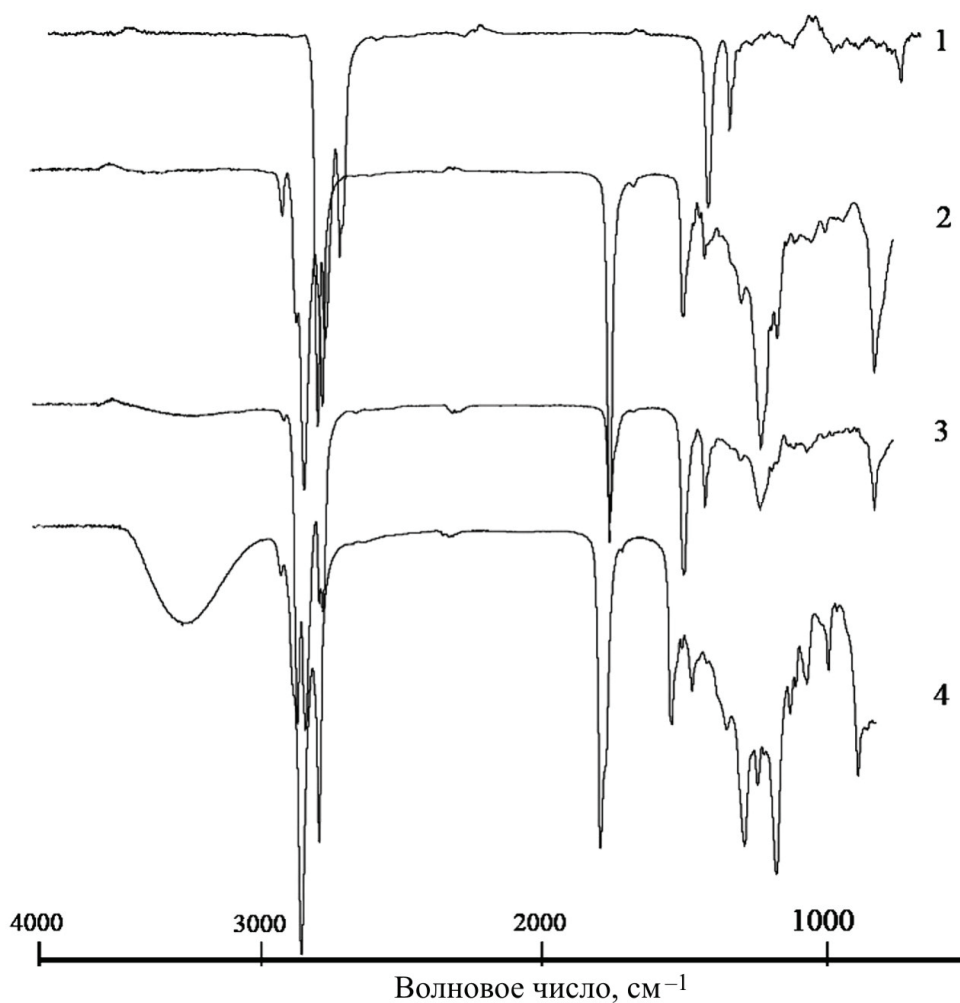


Рис. 1. ИК-спектры гексана (1), масляная фаза исследуемого образца (2), спиртовая фаза исследуемого образца (3), смесь моно- и диглицеридов (4)

Для того чтобы исключить влияние ОН-групп этилового спирта на результаты анализа, он был предварительно выпарен, а образец доведен до первоначального объема гексаном. Полоса в области 3470 см^{-1} отсутствует у гексана (1) и характерно выражена у стандарта смеси моно- и диглицеридов (4).

Полосы поглощения в области $500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ соответствуют другим группам, не связанным с ОН: валентным колебаниям С–О связей (им соответствуют волновые числа 1171 , 1118 и 1045 см^{-1}), валентным колебаниям С–Н связей (1458 см^{-1}). Сильная полоса колебаний С=О проявляется в области 1740 см^{-1} , которая отсутствует только у гексана. Также ряд сильных полос проявляется в области $2853\text{--}2930\text{ см}^{-1}$, которые также соответствуют валентным колебаниям С–Н связей.

В спектре образцов, соответствующих верхним и нижним фазам, было выяснено распределение моно- и диглицеридов согласно площади их пиков около 3470 см^{-1} (рис. 2). Коэффициент распределения моно- и диглицеридов составляет 3,2.

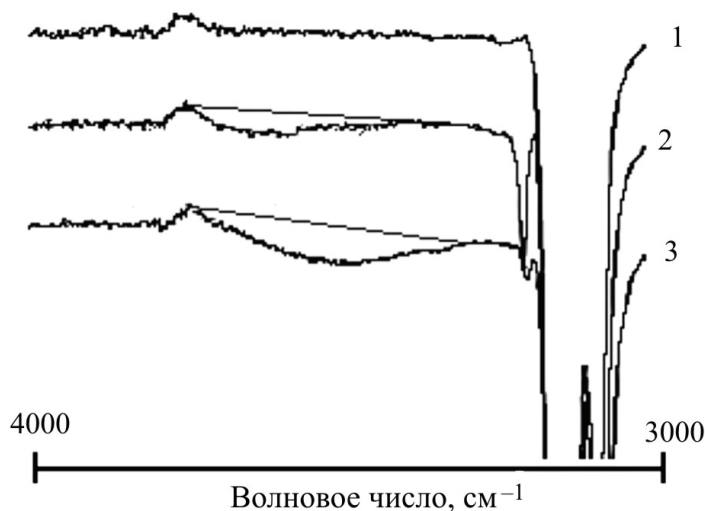


Рис. 2. Область спектра в диапазоне волновых чисел $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ для образцов гексана (1), масляная фаза исследуемого образца (2), спиртовая фаза исследуемого образца (3)

Как видно из полученных данных, концентрации олеиновой кислоты в спиртовой и масляной фазе очень близки, поэтому коэффициент распределения кислоты близок к единице. Этилолеат распределяется иначе. Большая его часть находится в масляной фазе, меньшая – в спиртовой. Коэффициент распределения составляет 0,33. Моно- и диглицериды распределяются по-другому, преимущественно оставаясь в спиртовой фазе, меньшая часть обнаружена в масляной. А серная кислота практически вся

находится в спиртовой фазе. Ее количество в масляной фазе очень мало, ниже предела определения метода.

Полученные данные свидетельствуют о том, что некоторые реагенты, необходимые для протекания реакций этерификации и переэтерификации, в достаточном количестве присутствуют в спиртовой фазе (сам спирт, катализатор, олеиновая кислота, промежуточные продукты реакции), за исключением масла, которое малорастворимо в спирте. Продукты реакции (этилолеат) в большей степени концентрируются в масляной фазе, небольшая часть остается в спиртовой фазе.

Определение растворимости компонентов в системе масло – спирт. Для определения растворимости компонентов в системе масло – спирт в образце смеси, состоящем из масла подсолнечного и этилового спирта, отдельно анализировали содержание спирта в масляной фазе и масла в спиртовой фазе. Результаты эксперимента представлены в табл. 3.

Таблица 3

Взаимная растворимость компонентов в системе масло – спирт

Температура, °С	Концентрация спирта в масле, мг/мл	Содержание спирта в масле, % (мас.)	Концентрация масла в спирте, мг/мл	Содержание масла в спирте, % (мас.)
40	10,1	1,12	3,6	0,45
50	16,8	1,87	3,8	0,47
60	32,4	3,60	3,6	0,45
70	50,6	5,63	4,6	0,60

Как видно из результатов, равновесные концентрации спирта в масле выше концентрации масла в спиртовой фазе в 2,8 при 40 °С, а для 70 °С выше в 11 раз. При этом для растворимости спирта характерна значительная температурная зависимость, равновесная концентрация спирта с увеличением температуры с 40 до 70 °С увеличивается в 5 раз (с 10,1 до 50,6 мг/мл). Растворимость масла же в спиртовой фазе с увеличением температуры не меняется столь значительно, равновесная концентрация масла с увеличением температуры с 40 до 70 °С возрастает лишь в 1,3 раза (с 0,45 до 0,60 мг/мл). Количество растворенного масла в спирте очень мало.

Взаимная растворимость мало смешивающихся между собой жидкостей может изменяться при введении дополнительного вещества [11]. Было исследовано влияние ряда добавок на взаимную растворимость масла и этилового спирта. Для определения растворимости ком-

понентов в системе масло – спирт в присутствии добавок образец смеси, состоящей из масла подсолнечного, этилового спирта и добавки (15 мас. % к маслу) помещали в термостатируемую ячейку. Эксперимент проводили так же, как в системе без добавок. Результаты эксперимента представлены в табл. 4.

Таблица 4

Растворимость компонентов в тройной системе при 70 °С

Компонент	Концентрация спирта в масле, мг/мл	Содержание спирта в масле, %	Концентрация масла в спирте, мг/мл	Содержание масла в спирте, %
Контроль (без добавок)	50,6	5,63	4,6	0,60
Этилолеат, 15% (мас.)	47,9	5,32	16,5	2,06
Олеиновая кислота, 15% (мас.)	62,2	6,91	14,6	1,83
Олеиновая кислота, 15% (мас.), этилолеат, 15% (мас.)	55,8	6,20	17,8	2,23
Моно- и диглицериды, 15% (мас.)	50,4	5,60	19,5	2,43
Изопропанол, 15% (мас.)	48,7	5,41	13,5	1,69
Пропанол, 15% (мас.)	40,0	4,45	10,4	1,30
Бутанол, 15% (мас.)	66,3	7,37	13,6	1,70

Как видно из результатов эксперимента, с одной стороны, растворимость спирта в масляной фазе в присутствии исследованных добавок меняется слабо (максимальное увеличение растворимости в 1,31 раза наблюдается в присутствии бутанола). С другой стороны, значительно изменяется растворимость масла в спиртовой фазе: в присутствии добавок она возрастает. Равновесные концентрации масла в спирте выше соответствующих концентраций в отсутствие добавок. Наименьшее увеличение растворимости наблюдается в присутствии пропанола (2,26 раз), наибольшее – в присутствии моно- и диглицеридов (4,24 раза).

Таким образом, введение добавок может изменять равновесный состав фаз. Некоторые из исследованных добавок являются исходными веществами, либо конечными или промежуточными продуктами реакции (этилолеат, олеиновая кислота, моно- и диглицериды). При этом расходование олеиновой кислоты в ходе реакции этерификации снижает растворимость масла в спиртовой фазе. А появление этилолеата в ходе реакций этерификации и переэтерификации, наоборот, увеличивает растворимость масла в спирте.

Полученные данные прояснили некоторые закономерности распределения компонентов (исходных, конечных, промежуточных продуктов и катализатора) в реакционной системе. В гетерогенных системах результаты распределения компонентов и их равновесные концентрации могут влиять на макрокинетические характеристики процесса взаимодействия. Поэтому изменение растворимости масла и спирта друг в друге в присутствии дополнительных компонентов может отразиться на кинетике процессов этерификации и переэтерификации.

Исследование процесса совместной этерификации и переэтерификации масел. Как было сказано, при использовании отработанных масел, содержащих повышенное число свободных жирных кислот, все большее внимание уделяется кислотным методам катализа [12–14]. При наличии в сырье свободных жирных кислот в условиях кислотного катализа происходит их этерификация с образованием эфиров жирных кислот (биодизеля). Скорости реакций этерификации и переэтерификации в присутствии одной и той же кислоты-катализатора не одинаковы. Для технологического процесса крайне важно время, необходимое для обеспечения этерификации жирных кислот до уровня не более 1 % в масле [6]. Для определения времени, необходимого для осуществления этой стадии процесса, проводили этерификацию олеиновой кислоты в присутствии подсолнечного масла. Для этого в натуральное растительное масло добавляли олеиновую кислоту в количестве 10 % (мас.) по отношению к исходному маслу и определяли кислотное число (КЧ) в ходе реакции. Результаты экспериментов представлены на рис. 3.

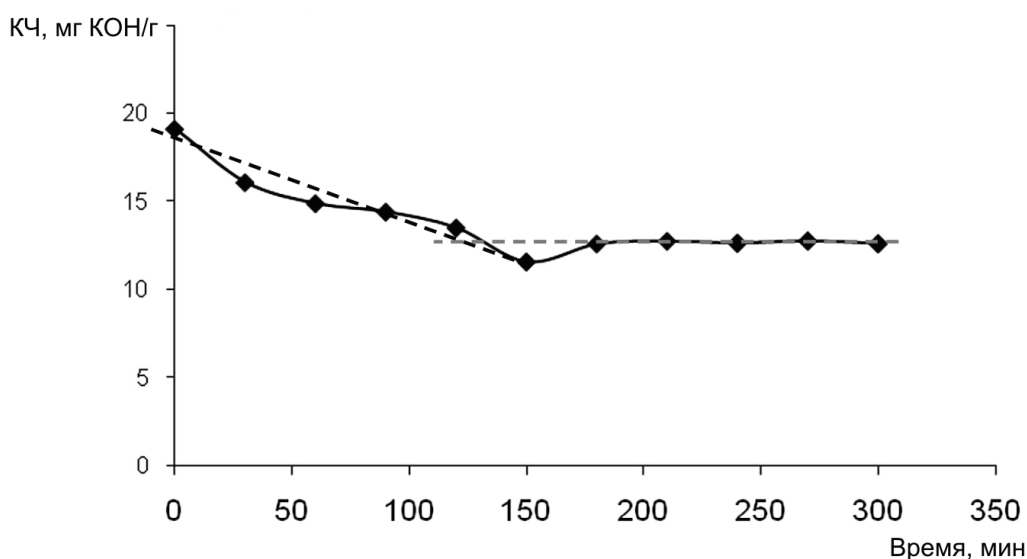


Рис. 3. Изменение кислотного числа в процессе этерификации

Как видно из полученных данных, кислотное число реакционной смеси на стадии реакции этерификации снижается (с 19,1 до 12,6 мг КОН/г). Затем КЧ достигает примерно постоянного значения (в среднем 12,6 мг КОН/г), т. е. процесс выходит на стационарный режим. В ходе процесса этерификации олеиновая кислота реагирует с этанолом, образуя этилолеат (эфир), который не влияет на результаты анализа КЧ. После того, как вся олеиновая кислота подверглась этерификации, в системе остается серная кислота (катализатор), которая и определяет остаточный уровень КЧ.

Таким образом, время, необходимое для этерификации свободной жирной кислоты, составляет около 130–140 мин для заданных условий. Сама олеиновая кислота распределяется между фазами таким образом, что значения ее концентрации в масляной и спиртовой фазе близки (см. табл. 2). Катализатор же (H_2SO_4) находится в основном в спиртовой фазе, продукт реакции (этилолеат) содержится преимущественно в масляной фазе. В таких условиях наиболее вероятно, что олеиновая кислота реагирует со спиртом в спиртовой фазе. По мере взаимодействия, концентрация олеиновой кислоты в спиртовой фазе уменьшается, что способствует ее поступлению из масляной фазы в спиртовую, и так происходит до тех пор, пока она не израсходуется.

Влияние жирных кислот и эфиров жирных кислот на скорость реакции переэтерификации. Для оценки влияния добавок на скорость процесса переэтерификации были проведены эксперименты по переэтерификации масла подсолнечного натурального в присутствии в системе этилолеата и олеиновой кислоты, в качестве катализатора также использовалась серная кислота. Эксперименты проводили при содержании этилолеата 5, 10 и 15 % (образцы «Эфир 5», «Эфир 10», «Эфир 15») и олеиновой кислоты (10 мас. %) – образец «Олеат 10». В качестве совместных добавок вводили олеиновую кислоту (10 мас. %) и эфиры жирных кислот в количестве 5, 10, 15 мас. % (образцы «Ол-Эфир 5», «Ол-Эфир 10», «Ол-Эфир 15»). После завершения процесса пробу анализировали методом газовой хроматографии. Пример хроматограммы для образца «Эфир 10» показан на рис. 4. Результаты обработки хроматографических данных приведены в табл. 5.

Если рассмотреть эффект переэтерификации, вычитая заранее известное количество добавленных эфиров, то можно увидеть, что скорость процесса переэтерификации в присутствии добавок возрастает. Скорость реакции увеличивается в 1,8–4,5 раза по сравнению с контролем. При этом более высокая добавка эфира приводит к большему уве-

личению скорости реакции. Можно увидеть, что, совместно действуя, добавки еще сильнее увеличивают скорость реакции переэтерификации. Максимальное увеличение скорости наблюдается в случае 10%-й добавки олеиновой кислоты и 15%-й добавки этилолеата и составляет 4,5 раза.

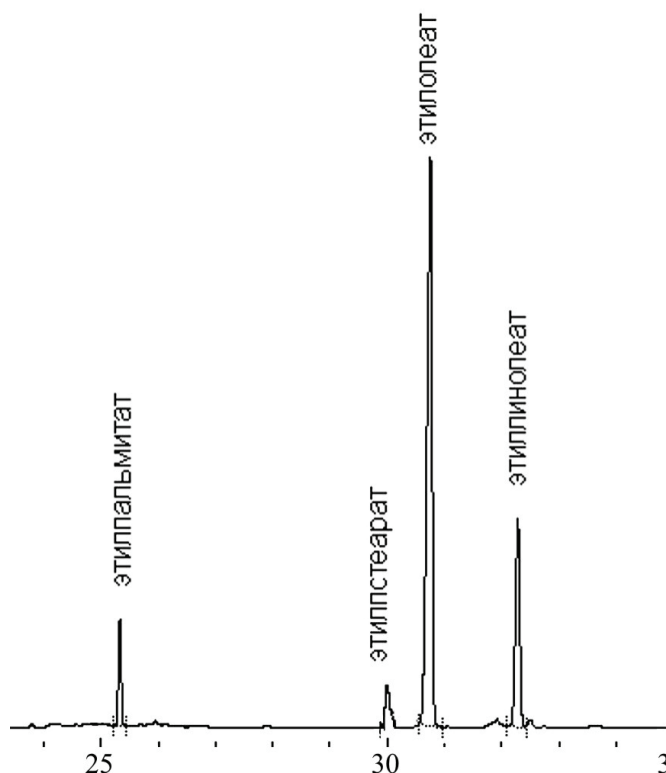


Рис. 4. Пример хроматограммы системы (образец «Эфир 10»)

Таблица 5

Влияние жирных кислот и их эфиров на скорость реакции переэтерификации

Образец	Суммарная концентрация эфиров, г/л	Скорость реакции переэтерификации*, г/(л·ч)
Контроль (без добавок)	7,2	4,8
Эфир 5	19,5	8,9
Эфир 10	31,5	12,3
Эфир 15	40,6	13,9
Олеат 10	30,9	11,0
Ол-Эфир 5	48,3	15,9
Ол-Эфир 10	54,2	17,3
Ол-Эфир 15	66,7	21,4

* Здесь определяется как средняя скорость реакции за весь промежуток времени.

Таким образом, жирные кислоты и эфиры жирных кислот ускоряют переэтерификацию масла, даже в присутствии этилолеата – продукта реакции. Как было показано, добавки жирных кислот и их эфиров влияют на взаимную растворимость масла и спирта, что приводит к увеличению максимальной (равновесной) растворимости и может приводить к изменению скорости массопереноса компонента из одной фазы в другую. Эти явления могут быть положены в основу управления скоростью реакции этерификации и переэтерификации.

Полученные в результате исследования данные дают более четкие представления по сравнению с литературными сведениями о распределении компонентов в двухфазной системе масло – спирт, в том числе об их нахождении в той или иной фазе системы, и о возможных путях их поступления в зону реакции. Результаты исследования позволяют также прогнозировать состав отдельных фаз системы, который предопределяет движущую силу процесса взаимодействия. В дальнейшем это позволит выявить лимитирующие стадии реакции переэтерификации, а также даст возможность эффективно влиять на процесс производства биодизеля из растительных масел, содержащих свободные жирные кислоты в повышенных концентрациях.

Список литературы

1. Булаткин Г.А. Оценка эффективности производства нетрадиционных и возобновляемых источников энергии // Вест. Рос. академии наук. – 2009. – Т. 79, № 7. – С. 608–616.
2. Bozbas K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2008. – Vol. 12. – P. 542–552.
3. Coronado C. R., Andrade J., Silveira J. L. Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market // Fuel Processing Technology. – 2009. – Vol. 90. – P. 204–211.
4. Развитие биоэнергетики, экологическая и продовольственная безопасность / В. Ф. Федоренко [и др.]; ФГНУ «Росинформагротех». – 2009. – 114 с.
5. Demirbas A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel characteristics // Energy Conversion and Management. – 2006. – Vol. 47. – P. 2271–2282.
6. Enweremadu C.C., Mbarawa M.M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – A review // Renewable and sustainable energy reviews. – 2009. – Vol. 13. – P. 2205–2224.

7. Demirbas A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats // *Energy Conversion and Management*. – 2008. – Vol. 49. – P. 125–130.

8. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil / O.S. Stamenkovic [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2007. – Vol. 98. – P. 2688–2699.

9. Zang Yi, Stanculescu M., Ikura M. Rapid transesterification of soybean oil with phase transfer catalyst // *Applied Catalysis*. – 2009. – Vol. 366. – P. 176–183.

10. Биодизель второго поколения: некоторые особенности физико-химических процессов при его производстве / В.В. Вольхин, Ю.В. Шкляев, И.А. Зернина, Д.А. Казаков // *Вест. Перм. науч. центра*. – 2010. – № 3. – С. 41–49.

11. Плановский А. Н., Рамм В.М., Каган С.З. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. – М.: Госхимиздат, 1962. – 845 с.

12. Lou W.Y., Zong M.H., Duan Z. Q. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts // *Bioresource Technology*. – 2008. – № 99. – P. 8752–8758.

13. Yuan X. Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology // *Renew Energy*. – 2008. – Vol. 33. – P. 1678–1684.

14. Lam M. K., Lee K.T., Mohamed A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review // *Biotechnology Advances*. – 2010. – Vol. 28. – P. 500–518.

Получено 2.06.2011