

ПОЛУЧЕНИЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЕЙ ТРИГЛИЦЕРИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ПИРОФОСФАТА НАТРИЯ

© А. В. Курзин, А. Н. Евдокимов

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18
E-mail: zakora@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 февраля 2019 г.

После доработки 5 июля 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

Изучена возможность применения безводного пирофосфата натрия и его декагидрата в реакции перэтерификации триацилглицеридов (на примере подсолнечного и рапсового масел) метанолом с целью получения биодизельного топлива. Газохроматографическим методом анализа установлено, что при соотношении растительное масло:метанол 1:12, температуре 65°C, времени реакции 2 ч и концентрации катализаторов не менее 6 мас% максимальный выход метиловых эфиров жирных кислот (биодизеля) составил 93 и 69% при использовании $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Предложено объяснение каталитического действия пирофосфата натрия в реакции перэтерификации триацилглицеридов его метанолизом с образованием метилата натрия. Из-за наличия воды в декагидрате пирофосфата натрия образующийся метилат натрия гидролизует, поэтому выход метиловых эфиров жирных кислот меньше, чем при использовании безводного пирофосфата. Установлено, что безводный пирофосфат натрия можно использовать повторно не менее 5 раз без существенного снижения выхода метиловых эфиров жирных кислот. Пирофосфат натрия может быть рекомендован для использования в реакции перэтерификации с участием других сложных эфиров и спиртов.

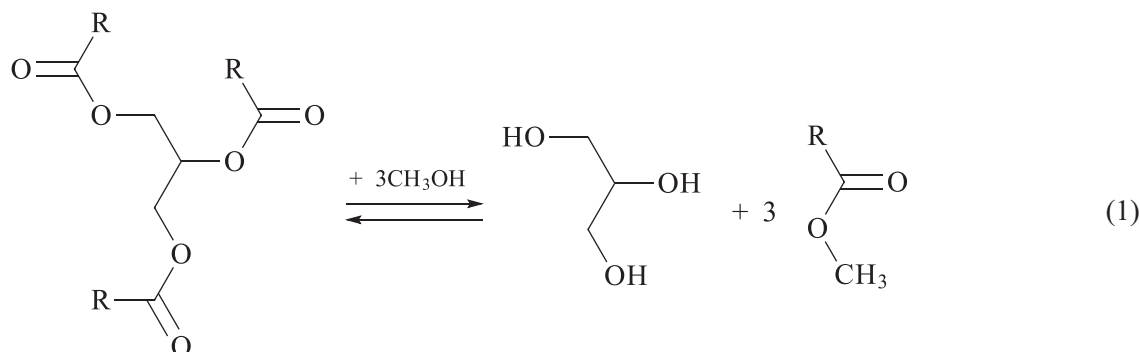
Ключевые слова: пирофосфат натрия; подсолнечное масло; рапсовое масло; биодизельное топливо; перэтерификация; алкоголиз солей

DOI: 10.1134/S0044461819100074

Биодизельное топливо, представляющее собой низшие алкиловые (обычно метиловые, реже этиловые и изопропиловые) эфиры высших карбоновых кислот, завоевывает в последние годы все большую популярность в странах Европы, Латинской Америки и Австралии [1]. Сырьем для получения биодизеля являются триацилглицериды (или просто триглицериды) — растительные масла (в том числе липиды водорослей) и животные жиры (включая их отходы), а также жирные кислоты таллового масла [1, 2]. Рапсовое, соевое и пальмовое масла чаще всего используются для получения биодизельного топлива [1]. Возобновляемость сырья наряду с нетоксичностью, биоразлагаемостью, отсутствием в

составе сернистых соединений считаются главными достоинствами биодизеля по сравнению с нефтяным топливом. Кроме того, при сгорании биотоплива образуется углекислый газ, который и так выделился бы при гниении и разложении растительных ресурсов, из которых получают биодизель, в отличие от ископаемого топлива, углерод которого был изъят из круговорота миллионы лет назад, а теперь вновь введен в цикл. Известно, что перэтерификация сложных эфиров осуществляется в избытке спирта, а в качестве катализаторов наиболее часто применяются щелочные металлы, их сплавы или алкоголяты [3]. В случае получения биодизеля перэтерификацией триглицеридов, которая может быть представлена

реакцией (1), побочным продуктом является глице-



Самыми распространенными катализаторами переэтерификации триглицеридов являются гидроксиды калия и натрия [1], спиртовые растворы которых содержат алкоголят-ион. Рост спроса (по экономическим, экологическим, политическим и другим причинам) и, следовательно, производства биодизельного топлива способствует разработке новых гетерогенных катализаторов переэтерификации, например, производных щелочноземельных металлов, цинка, олова, вольфрама, церия и других металлов [4–8]. Во Франции создана промышленная установка по получению биодизеля с использованием гетерогенного катализатора [9]. Перспективным направлением можно считать получение катализаторов переэтерификации из возобновляемых природных источников: скорлупы косточек фруктов, ягод, орехов, яиц; костей птиц, млекопитающих и рыб; раковин моллюсков, панцирей диатомовых водорослей и т. п., в том числе золы и коксового остатка их пиролиза (т. е. прежде всего оксидов, карбонатов и фосфатов) [10–15]. Опубликованы данные об использовании цианидов и карбонатов щелочных металлов в качестве катализаторов переэтерификации сложных эфиров [3], при этом также следует отметить применение карбонатов и ортофосфатов при переэтерификации триглицеридов с целью получения биодизельного топлива [16–28]. Сведений об использовании ортофосфатов при переэтерификации сложных эфиров, не являющихся триглицеридами, не обнаружено. Пирофосфаты щелочных металлов в качестве катализаторов переэтерификации сложных эфиров (в том числе триглицеридов) ранее не применялись. В табл. 1 представлены литературные данные [17–28] о каталитическом действии средних и кислых ортофосфатов калия и натрия как наиболее близких по структуре к пирофосфату натрия при переэтерификации различных масел и жиров. Из данных табл. 1 видно, что кислые ортофосфаты калия и натрия в отличие

от средних неэффективны в качестве катализаторов переэтерификации триацилглицеридов.

Пирофосфат натрия является продуктом промышленного неорганического синтеза, согласно ГОСТ Р 55054–2012 не обладает токсическим действием, используется, в том числе, в качестве пищевой добавки. Суспензии пирофосфата натрия в метаноле и этаноле показали эффективность в качестве катализатора одной из разновидностей реакции Михаэля (которая, как известно, идет в присутствии основания) при присоединении тиолов к производным дифенилпропенола (халконам) [29]. Показано, что растворы пирофосфата натрия в апротонных органических растворителях (гексан, метилхлорид, этилацетат, тетрагидрофуран, 1,4-диоксан) не обладали каталитическим действием. Никакого объяснения каталитических свойств растворов пирофосфата натрия в спиртах авторы [29] не приводят.

Цель работы — установление возможности применения пирофосфата натрия и его декагидрата при переэтерификации триацилглицеридов (на примере подсолнечного и рапсового масел) с целью получения метиловых эфиров высших карбоновых кислот, использующихся в качестве биодизельного топлива.

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реактивы: пирофосфат натрия (Na₄P₂O₇ и Na₄P₂O₇·10H₂O, оба ч.д.а.), метиловый спирт (х.ч.), гексан (х.ч.), рафинированные и дезодорированные рапсовое (высший сорт, ГОСТ 31759–2012) и подсолнечное (первый сорт, ГОСТ 1129–2013) масла. Гексан после абсолютизации хранили над натрием перед применением, метиловый спирт абсолютизировали с использованием магния и иода. Прокаливание пирофосфата натрия осуществляли в муфельной печи в течение 6 ч при температуре 300°C. Некоторые свойства раститель-

Таблица 1

Литературные данные о применении кислых и средних ортофосфатов калия и натрия в качестве катализаторов переэтерификации триглицеридов

Катализатор (его количество, мас%)	Растительное масло или животный жир (триглицерид)	Условия переэтерификации (температура, время и др.)	Максимальный выход x алкиловых эфиров жирных кис- лот или степень превращения X триглицеридов, %	Литературный источник
K_3PO_4 (3%)	Репсовое	$65^\circ C$; 1–6 ч	$x \sim 100$	[17]
Na_3PO_4 (3%)				
K_3PO_4 (3%)	Отработанные пищевые масла и жиры	$50^\circ C$; 1.5 ч	$x = 92$	[18]
Na_3PO_4 (2%)			$x = 63.1$	
K_2HPO_4 (2%)		$60^\circ C$; 2 ч (в том числе ультразвук)	$x = 0.2$	
Na_2HPO_4 (2%)			$x = 14.3$	
KH_2PO_4 (2%)			$x = 0$	
NaH_2PO_4 (2%)			$x = 0.6$	
K_3PO_4 ($\leq 4\%$)		$30-60^\circ C$; 0.5–2 ч	$x = 97.3$	
Na_3PO_4 (1%)	Пальмовое	$210^\circ C$; 0.5 ч	$x = 98.5$	[20]
K_3PO_4 (3%)	Пальмовое (очищенное)	Ультразвук; $65^\circ C$	$x = 80$	[21]
K_3PO_4 ($\leq 1\%$)	Соевое	$180-260^\circ C$; 0.5 ч	$x = 95.6$	[22]
Na_3PO_4 (1%)	Репсовое	$65^\circ C$; ≤ 2 ч	$x = 98.17$	[23]
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$		$65^\circ C$; 1 ч	$x = 65.3$	
Na_3PO_4 ($\leq 4\%$)	Репсовое	$60-80^\circ C$; ≤ 2 ч	$x = 99.7$	[24]
K_3PO_4 (1%)	Ятрофа (очищенное)	Ультразвук; $50^\circ C$; 45 мин	$x = 98$	[25, 26]
Na_3PO_4	Подсолнечное	$50^\circ C$; ≤ 25 ч	$X \sim 100$	[27]
NaH_2PO_4			$X = 0$	
Na_2HPO_4		$50^\circ C$; 4 ч	$X = 0.2$	
K_2HPO_4			$X = 0.6$	
K_3PO_4 (10%)	Отработанные пищевые масла и жиры	$65^\circ C$; 1–3 ч	$x = 85$	[28]

ных масел, использованных в работе, приведены в табл. 2.

Переэтерификацию растительных масел осуществляли в колбе, обогреваемой на водяной бане и снабженной термометром, мешалкой и обратным холодильником. Во всех опытах (в том числе при исследовании эффективности повторного приме-

нения безводного пирофосфата натрия) использовали смесь метанола и растительного масла в соотношении 12:1, температура реакции $65^\circ C$, максимальное время реакции 2 ч. Количество катализатора и метанола рассчитывали исходя из массы растительного масла: 200 г — при первичном использовании пирофосфата, масса метанола 87 г; 100 г (только подсол-

Таблица 2

Некоторые свойства рапсового и подсолнечного масел, использованных в работе

Растительное масло	Кислотное число мг КОН/г	Число омыления мг КОН/г	Содержание свободных жирных кислот, мас%	Содержание воды, мас%
Рапсовое	0.2	191.2	<1	<0.1
Подсолнечное	0.3	193.1	<1	<0.1

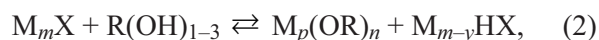
нечного масла) – при повторных, масса метанола 44 г. Потерю массы катализатора определяли только в случае применения безводного пирофосфата. Она составила не более 10 мас%. Анализ реакционной массы осуществляли газохроматографическим методом через каждые 30 мин на хроматографе Agilent 7890A. Условия: пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка DB-WAX (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); температура детектора 265°C, температура испарителя 255°C, начальная температура колонки 200°C, скорость повышения температуры 2 град·мин⁻¹ до 235°C, газ-носитель — гелий, скорость 30 мл·мин⁻¹, коэффициент разделения потока 10:1, объем пробы 1 мкл. В качестве стандарта использовали метиловый эфир гептадекановой кислоты. Для определения эффективности кратного использования безводного пирофосфата натрия его отделяли на фильтре Шотта от реакционной массы по окончании каждого цикла, выдерживали и промывали в абсолютном гексане и сушили в вакууме при температуре 100°C.

Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты по применению безводного пирофосфата натрия и его декагидрата в реакции переэтерификации триглицеридов на примере рапсового и подсолнечного масел приведены в табл. 3, из данных которой видно, что безводный пирофосфат натрия проявил большую каталитическую активность.

С точки зрения количества используемого катализатора наиболее оптимально применение Na₄P₂O₇ с концентрацией 4 мас%, Na₄P₂O₇·10H₂O — 5 мас%. Как было показано выше, алкоголят-ион, используемый непосредственно или образованный из металла или какого-либо другого соединения и спирта, обладает каталитическим действием в реакции переэтерификации [3]. Известно [30–34], что соединения щелочных металлов (некоторые соли слабых неорганических кислот, такие как карбонаты, сульфиды, цианиды, орто- и пирофосфаты; гидроксиды; азиды и нитриды; неорганические и органические амиды;

гидриды; металлоорганические соединения; ацетилениды) могут вступать при определенных условиях в реакцию алкоголиза с одно- и многоатомными спиртами с образованием соответствующих алкоголятов:



где X — H, R, C≡C(H), N, N₃, NH₂, NR₂, N(SiR₃)₂, OH, S, CO₃, PO₄, CN, P₂O₇; M — щелочной металл; R — алкил.

Реакция (2) используется в основе лабораторных методов получения алкоголятов щелочных, а в некоторых случаях и других металлов [34]. При этом алкоголиз гидроксидов щелочных металлов является промышленным способом получения алкоксидов. Сведения о растворимости в спиртах и условия алкоголиза некоторых солей щелочных металлов и слабых неорганических кислот, в том числе в системе пирофосфат натрия/глицерин, подробно рассмотрены в обзоре [32]. Именно реакцией (2) объясняется описанное каталитическое действие цианида калия [3], карбонатов [3, 16, 17, 27] и ортофосфатов [17–28] калия и натрия в реакции переэтерификации. Метанолиз пирофосфата натрия может быть представлен реакцией



Таким образом, считать цианиды, карбонаты, орто- и пирофосфаты щелочных металлов катализаторами реакции переэтерификации нельзя, в связи с тем что они расходуются. Катализатором в случаях использования спиртовых растворов этих солей является соответствующий алкоголят. Движущая сила реакции алкоголиза карбонатов, фосфатов и сульфидов щелочных металлов заключается в распределении реагентов и продуктов по фазам: исходной соли и образующегося алкоголята в жидкой фазе, а второго продукта (кислой соли) — в твердой фазе [32]. Этим объясняется отсутствие влияния увеличения навески катализатора (более 4 мас% для безводного пирофосфата и 5 мас% — для его декагидрата) на

Таблица 3

Применение пирофосфата натрия при переэтерификации триглицеридов
(масса масла 200 г, масса метанола 87 г, масса катализатора 2.87–17.22 г)

Катализатор	Количество катализатора, мас%	Растительное масло	Выход метиловых эфиров жирных кислот, %
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1	Подсолнечное	75.2
	2		79.1
	3		87.3
	4		93.1
	5		93.2
	1	Рапсовое	74.9
	2		81.2
	3		86.8
	4		93.0
	5		93.1
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1	Подсолнечное	54.5
	2		57.3
	3		60.2
	4		65.3
	5		69.1
	6		69.2
	1	Рапсовое	56.2
	2		59.4
	3		63.3
	4		65.7
	5		69.2
	6		69.2

Таблица 4

Повторное использование безводного пирофосфата натрия при переэтерификации подсолнечного масла

Кратность повторного использования безводного пирофосфата натрия	Выход метиловых эфиров жирных кислот, %
2	89.3
3	84.2
4	80.5
5	74.3

выход метиловых эфиров. При увеличении массы катализатора выше значения насыщения реакционной массы (в том числе за счет гидропирофосфата и метилата натрия) реакция алкоголиза останавливается.

Поскольку алкоголяты легко гидролизуются, в случае применения гидрата пирофосфата натрия выход метиловых эфиров жирных кислот ниже. Кроме того, присутствие остаточной воды в метаноле и растительных маслах также будет способствовать гидролизу метилата натрия и сдвигу равновесия реакции (3) в сторону исходных веществ. Эффективность повторного использования безводного пирофосфата натрия в количестве 4 мас% в качестве катализатора метанолиза рапсового масла в течение 2 ч приведена в табл. 4.

Реакция метанолиза пирофосфата натрия объясняет снижение его активности при повторном использовании в реакции переэтерификации, так как происходит накопление гидропирофосфата натрия, практически не вступающего в реакцию алкоголиза, аналогично кислым ортофосфатам калия и натрия [18, 27].

Выводы

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности применения безводного пирофосфата натрия и его декагидрата при переэтерификации триглицеридов на примере рапсового и подсолнечного масел. Метиловые эфиры высших карбоновых кислот (биодизельное топливо) получены с высокими выходами. Установлено, при использовании пирофосфата натрия в количестве 5 мас% наблюдается максимальный выход метиловых эфиров. Изучена возможность повторного использования безводного пирофосфата натрия при метанолизе триглицеридов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Курзин Александр Вячеславович, к.х.н., доцент кафедры органической химии Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6108-041X>; Scopus Author ID: 6602875595

Евдокимов Андрей Николаевич, к.х.н., заведующий кафедрой материаловедения и технологии машиностроения Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1419-9017>; Scopus Author ID: 7006217216; ResearcherID: G-5637-2016

Список литературы

- [1] Mishra V. K., Goswami R. A review of production, properties and advantages of biodiesel // *Biofuels*. 2018. V. 9. N 2. P. 273–289. DOI: <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336350>
- [2] Курзин А. В., Евдокимов А. Н., Павлова О. С., Антипина В. Б. Получение и свойства биодизельного топлива на основе эфиров жирных кислот таллового масла // *ЖПХ*. 2007. Т. 80. № 5. С. 866–870 [Kurzin A. V., Evdokimov A. N., Pavlova O. S., Antipina V. B. Synthesis and characterization of biodiesel fuel based of esters of tall oil fatty acids // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. N 5. P. 842–845. <https://doi.org/10.1134/S1070427207050291>].
- [3] Otera J. Transesterification // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. N 4. P. 1449–1470. <https://doi.org/10.1021/cr00020a004>
- [4] Bancquart S., Vanhove C., Pouilloux Y., Barrault J. Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts. I. Relationship between activity and basicity // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 218. N 1–2. P. 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00579-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00579-8)
- [5] Ramu S., Lingaiah N., Prabhavathi Devi B. L. A., Prasad R. B. N., Suryanarayana I., Sai Prasad P. S. Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity // *Appl. Catal. A: General*. 2004. V. 276. N 1–2. P. 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.002>
- [6] Suppes G. J., Dasari M. A., Doskocil E. J., Mankidy P. J., Goff M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 2004. V. 257. N 2. P. 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.07.010>
- [7] Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., Piao X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst // *Fuel*. 2008. V. 87. N 2. P. 216–221. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.013>
- [8] Thangaraj B., Solomon P. R., Muniyandi B., Ranganathan S., Lin L. Catalysis in biodiesel production — a review // *Clean Energy*. 2019. V. 3. N 1. P. 2–23. <https://doi.org/10.1093/ce/zky020>
- [9] Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge J. A. New heterogeneous process for

- biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants // *Catal. Today*. 2005. V. 106. N 1–4. P. 190–192. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.181>
- [10] Ayodeji A. A., Blessing I. E., Sunday F. O. Data on calcium oxide and cow bone catalysts used for soybean biodiesel production // *Data Brief*. 2018. V. 18. P. 512–517. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.03.057>
- [11] Chingakhom Ch., Tiwary C., Sajith V. Waste animal bone as a novel layered heterogeneous catalyst for the transesterification of biodiesel // *Catal. Lett.* 2019. V. 149. N 4. P. 1100–1110. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02696-9>
- [12] Tan Y. H., Abdullah M. O., Kansedo J., Mubarak N. M., Chan Y. S., Nolasco-Hipolito C. Biodiesel production from used cooking oil using green solid catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones // *Renewable Energy*. 2019. V. 139. P. 696–706. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.110>
- [13] Gollakota A. R. K., Volli V., Shu C. M. Transesterification of waste cooking oil using pyrolysis residue supported eggshell catalyst // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 661. P. 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.165>
- [14] Al-Muhtaseb A. H., Jamil F., Al-Haj L., Myint M. T. Z., Mahmoud E., Ahmad M. N. M., Hasan A. O., Rafiq S. Biodiesel production over a catalyst prepared from biomass-derived waste date pits // *Biotechnol. Rep.* 2018. V. 20. e00284. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2018.e00284>
- [15] Dejean A., Ouédraogo I. W. K., Mouras S., Valette J., Blin J. Shea nut shell based catalysts for the production of ethanolic biodiesel // *Energy Sustainable Dev.* 2017. V. 40. P. 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2017.07.006>
- [16] Behnia M. S., Emerson D. W., Steinberg S. M., Alwis R. M., Dueñas J. A., Serafino J. O. A simple, safe method for preparation of biodiesel // *J. Chem. Educ.* 2011. V. 88. N 9. P. 1290–1292. <https://doi.org/10.1021/ed100460m>
- [17] Malins K. The potential of K_3PO_4 , K_2CO_3 , Na_3PO_4 and Na_2CO_3 as reusable alkaline catalysts for practical application in biodiesel production // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 179. P. 302–312. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.07.017>
- [18] Pukale D. D., Maddikeri G. L., Gogate P. R., Pandit A. B., Pratap A. P. Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil using heterogeneous solid catalyst // *Ultrason. Sonochem.* 2015. V. 22. P. 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.020>
- [19] Guan G., Kusakabe K., Yamasaki S. Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil // *Fuel Process. Technol.* 2009. V. 90. P. 520–524. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.008>
- [20] Thinnakorn K., Tscheikuna J. Biodiesel production via transesterification of palm olein using sodium phosphate as a heterogeneous catalyst // *Appl. Catal. A: General*. 2014. V. 476. P. 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.016>
- [21] Choedkiatsakul I., Ngaosuwan K., Assabumrungrat S. Application of heterogeneous catalysts for transesterification of refined palm oil in ultrasound-assisted reactor // *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 111. P. 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.01.015>
- [22] Yin J. Z., Ma Z., Shang Z. Y., Hu D. P., Xiu Z. L. Biodiesel production from soybean oil transesterification in subcritical methanol with K_3PO_4 as a catalyst // *Fuel*. 2012. V. 93. P. 284–287. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.056>
- [23] De Filippis P., Borgianni C., Paolucci M. Rapeseed oil transesterification catalyzed by sodium phosphates // *Energy Fuels*. 2005. V. 19. N 6. P. 2225–2228. <https://doi.org/10.1021/ef0500686>
- [24] Jiang S. T., Zhang F. J., Pan L. J. Sodium phosphate as a solid catalyst for biodiesel preparation // *Braz. J. Chem. Eng.* 2010. V. 27. N 1. P. 137–144. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322010000100012>
- [25] Satyanarayana Murthy Y. V. V., Resapu R. R., Satyanarayana M. R. S., Jogi R. Transesterification of degummed *Jatropha curcas* oil using tri-potassium phosphate as base catalyst // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2015. V. 13. N 3. P. 395–406. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2015-0004>
- [26] Jogi R., Satyanarayana Murthy Y. V. V., Satyanarayana M. R. S., Nagarjuna Rao T., Javed S. Biodiesel production from degummed *Jatropha curcas* oil using constant-temperature ultrasonic water bath // *Energy Sources, A*. 2016. V. 38. N 17. P. 2610–2616. <https://doi.org/10.1080/15567036.2015.1093044>
- [27] Arzamendi G., Arguiñarena E., Campo I., Zabala S., Gandía L. M. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil // *Catal. Today*. 2008. V. 133–135. P. 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.029>
- [28] Viola E., Blasi A., Valerio V., Guidi I., Zimbardi F., Braccio G., Giordano G. Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis // *Catal. Today*. 2012. V. 179. N 1. P. 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.050>
- [29] Abrouki Y., Anouzla A., Loukili H., Saida K., Bennazha J., Loukili A., Rayadh A., Sebti S., Zahouily M. Sodium pyrophosphate: a novel and efficient catalyst for sulfa-Michael additions // *Am. J. Biol. Chem. Pharm. Sci.* 2013. V. 1. N 5. P. 16–21.
- [30] Курзин А. В., Евдокимов А. Н., Голикова В. С., Федоров В. А. Растворимость ортофосфатов калия и натрия в этиленгликоле // *ЖПХ*. 2012. Т. 85. № 5. С. 842–843 [Kurzin A. V., Evdokimov A. N., Golikova V. S., Fedorov V. A. Solubility of potassium and

- sodium orthophosphates in ethylene glycol // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 5. P. 841–842. <https://doi.org/10.1134/S1070427212050278>].
- [31] Pat. US 2278550 (publ. 1942). Preparation of alkali metal alkoxides.
- [32] Евдокимов А. Н., Курзин А. В., Сиваков А. А., Голикова В. С. Растворимость в спиртах и алкоголиз карбонатов, сульфидов, цианидов и фосфатов щелочных металлов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 12. С. 14–23. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186112.5735>
- [33] Platonov A. Y., Kurzin A. V., Evdokimov A. N. Composition of vapor and liquid phases in the potassium hydroxide + methanol reaction system at 25°C // J. Solution Chem. 2010. V. 39. N 3. P. 335–342. <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9505-1>
- [34] Turova N. Ya., Turevskaya E. P., Kessler V. G., Yanovskaya M. I. The chemistry of metal alkoxides. New York; Boston; Dordrecht; London; Moscow: Kluwer Acad. Publ. 2002. P. 16–21. <https://doi.org/10.1007/b113856>
-