Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2022 15(2): 214–225
~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0286

УДК 547.271

Synthesis and Properties of Heterogeneous Catalysts for FAME Epoxidation

Sergey A. Yudaev*, Olesya V. Shuvarikova, Kirill A. Vetshev and Anastasiya D. Rubtsova
Ryazan State Radio Engineering University named after V.F. Utkin
Ryazan, Russian Federation

Received 10.12.2021, received in revised form 29.03.2022, accepted 12.04.2022

Abstract. The paper presents a method for the synthesis of heterogeneous catalysts for the epoxidation of methyl esters of fatty acids, analyzes the samples, and considers the possibility of their application on an industrial scale. The samples were synthesized by impregnation and kneading technology. To analyze the properties, chemical (solution, titration), measurement of strength on a strength meter, determination of the index of cracking) and instrumental (analysis of volume, determination of actual concentrations of substances using a photometer, measurement of specific surface area on a chromatographic unit, determination of catalytic activity on an experimental unit) were used.

Keywords: catalytic processes, heterogeneous catalysts, fatty acid methyl esters (FAME), epoxidation, biodiesel fuel.

Citation: Yudaev, S.A., Shuvarikova, O.V., Vetshev, K.A. and Rubtsova A.D. Synthesis and properties of heterogeneous catalysts for FAME epoxidation. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 214–225. DOI: 10.17516/1998-2836-0286

© Siberian Federal University. All rights reserved
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: udgin92@mail.ru

Синтез и свойства гетерогенных катализаторов эпоксидирования МЭЖК

С. А. Юдаев, О. В. Шуварикова,
К. А. Ветшев, А. Д. Рубцова
Рязанский государственный радиотехнический университет
имени В. Ф. Уткина
Российская Федерация, Рязань

Аннотация. В работе приведена методика синтеза гетерогенных катализаторов эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот, проведен анализ полученных образцов, рассмотрена возможность их применения в промышленных масштабах. Образцы были синтезированы по пропиточной и замесной технологиям. Для анализа свойств были использованы химические (растворение, титрование), физические (измерение прочности на прочномере, определение показателя растрескивания) и инструментальные (анализ объема пор, определение фактических концентраций веществ с помощью фотометра, измерение удельной поверхности на хроматографической установке, определение каталитической активности на экспериментальной установке) методы.

Ключевые слова: каталитические процессы, гетерогенные катализаторы, метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), эпоксидирование, биодизельное топливо.

Цитирование: Юдаев, С. А. Синтез и свойства гетерогенных катализаторов эпоксидирования МЭЖК / С. А. Юдаев, О. В. Шуварикова, К. А. Ветшев, А. Д. Рубцова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 214–225. DOI: 10.17516/1998-2836-0286

Введение

Как известно, наряду с ускорением химических реакций катализаторы обеспечивают энергетически менее затрудненные пути их протекания, что, в свою очередь, позволяет эффективно использовать исходное сырье и оптимизировать процесс в целом. Это объясняет всевозрастающие темпы развития и обособливания каталитических процессов в современной промышленности. В настоящее время подобные технологии лежат в основе примерно 90 % химических производств. Главным потребителем является нефтеперерабатывающая отрасль [1,2]. Однако в настоящее время в связи с декарбонизацией экономики актуальной задачей химии и химической технологии считается исследование экологических каталитических процессов [3]. Среди них особое место занимает процесс эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) [4], вызывающий научный интерес еще и потому, что в качестве сырья используются жиры растительного происхождения [5]. МЭЖК находят применение не только в топливно-энергетическом комплексе – они успешно применяются в качестве пластификаторов и стабилизаторов при производстве ПВХ-изделий [6].

Промышленная технология каталитического эпоксидирования МЭЖК основана на применении гомогенных катализаторов, в качестве которых наиболее часто используются гидроксиды, алкоксиды и карбонаты щелочных металлов в количестве 0,2–1 % масс. от реакционной массы [7–10]. Однако применение таких катализаторов в химических реакциях эпоксидирования несколько затрудняет их отделение от целевых продуктов. Это неизбежно приводит к увеличению материальных и денежных затрат, снижает эффективность процесса. Кроме того, отмечается сложная регенерация таких расходных материалов. Перспективной технологией для получения эпоксидов является прямое окисление кислородом воздуха с участием гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов, таких как молибден и титан [11–13]. Существует ряд проблем с применением подобного рода катализаторов, связанных в основном с понижением их каталитической активности в процессе синтеза. Однако это разрешается путем проведения эпоксидирования при более высоких температурах.

Экспериментальная часть

Синтез образцов гетерогенных катализаторов производился с помощью пропиточной технологии. В качестве носителя катализатора выбран промышленный образец оксида алюминия,

Таблица 1. Характеристики носителя

Table 1. Carrier characteristics

ППП, %	Влагоемкость w, %	Насыпной вес P, г/см^3	Общий объем пор V, см^3/г	Показатель растрескивания T,%
9,09	60,45	0,71	0,75	51

характеристики которого представлены в табл. 1.

Для приготовления пропиточного раствора используется парамолибдат аммония (ПМА) марки Ч, который при прокаливании переходит в триоксид молибдена, являющийся активным веществом. Описанная реакция протекает по уравнению, представленному ниже.

$$(NH_4)_5Mo_7O_{24} * 4H_2O \xrightarrow[-H_2O]{110^0C} (NH_4)_6Mo_7O_{24} \xrightarrow[-NH_3]{\substack{200^0C \\ -H_2O}} (NH_4)_2Mo_4O_{13} \xrightarrow[-NH_3]{\substack{280-500^0C \\ -H_2O}} MoO_3$$

Пропиточный раствор изготавливается путем смешения воды, стабилизатора – перекиси водорода – и промотора – ортофосфорной кислоты – в следующих количествах: 305–315, 35, 10 мл соответственно. Квалификация всех используемых реактивов – Ч. Масса растворяемого ПМА составляет 80–125 г.

Мерным цилиндром отмеряется 250 см^3 носителя, который заливается полученным раствором. После пропитки раствор удаляется, производятся операции просушки в течение 2 ч при 120 °С и прокаливания в течение 3 ч при 550 °С.

Синтез образцов гетерогенных катализаторов с помощью замесной технологии. Основным компонентом в данном случае является титан. Для синтеза берутся навески гидроксида алюминия (150–175 г), оксида титана (2–30 г) и ПМА (22,5 г). В качестве пептизатора использу-

ется азотная кислота, объем которой составляет 5 мл для каждого синтезируемого образца. Все перечисленные компоненты смешиваются и формуются. Гранулы просушиваются в течение 2 ч при 120 °С и прокаливаются в течение 3 ч при 550 °С. Технологические параметры данных операций одинаковы для пропиточной и замесной технологий синтеза.

Полученные образцы катализаторов анализируются по следующим параметрам: потери при прокаливании; фактическое содержание оксида молибдена и титана; общий объем пор; удельная поверхность; диаметр пор; насыпной вес; механическая прочность и растрескивание.

Потери при прокаливании определяются путем прокаливания навесок каждого опытного образца массой 2 г в муфельной печи при температуре 550 °С в течение 3 ч.

Фактическое количество оксида молибдена и титана, которое содержится в образцах, определяется посредством измерения оптической плотности окрашенных комплексных соединений. Измерения проводятся с помощью фотометра марки КФК-3-«ЗОМЗ» (длина волны для молибдена 490±3 нм, для титана – 440±3 нм).

Общий объем пор определяется следующим образом: 5 г навески заливают 25 мл дистиллированной воды и выдерживают в течение 30 мин. Далее они помещаются в воронки из бумажных фильтров и отстаиваются 10 мин. Избыток влаги удаляется фильтровальной бумагой, после чего образцы взвешиваются.

Удельная поверхность измеряется посредством определения объема газа, адсорбированного на поверхности анализируемой пробы из потока газовой смеси (аргон-гелиевой) при температуре жидкого азота, затем десорбированного из нее при повышении температуры с последующим расчетом удельной поверхности. Для измерения обсуждаемого показателя использовалась хроматографическая установка.

Определение диаметров пор и поверхностей с ними производится посредством метода ртутной порометрии. Измерение проводится с помощью прибора MikromeriticsAutoPoreII.

Для проведения испытаний на насыпную плотность в цилиндр объемом 100 $см^3$ порциями по 20 $см^3$ засыпаются образцы катализаторов. Производится уплотнение гранул путем постукивания цилиндра по поверхности стола в течение 2 мин. В ходе эксперимента фиксируются масса цилиндра без образцов и масса цилиндра с уплотненными образцами.

Определение механической прочности опытных образцов катализаторов проводится инструментально с помощью прочномера ПК-21. Для анализа используются 30 тщательно отобранных по внешнему виду гранул.

Для проведения анализа катализаторов на растрескивание по внешнему виду тщательно отбирается по 100 гранул каждого из 9 опытных образцов, после чего они помещаются в емкости, залитые дистиллированной водой, на 15 мин. Показатель растрескивания характеризуется количеством не поврежденных в результате эксперимента гранул.

Для определения каталитической активности полученных катализаторов проводится тестирование каждого синтезированного образца на реальном сырье в лабораторных условиях. В качестве сырья использовались метиловые эфиры жирных кислот из подсолнечного масла производства компании ООО «АВК-Хим», исходный состав которых представлен в табл. 2.

Окисление производилось по технологии, описанной ранее в работах [14, 15]. Масса загрузки катализатора 11,5 г. В реактор заливается 100 мл окисляемого сырья, установлена подача окислителя с постоянным расходом 26 л/ч. Контроль расхода воздуха производится

Таблица 2. Состав используемых МЭЖК

Table 2. FAME recoverycomposition

МЭЖК	Состав,% масс				
	C16	C18/0+1	C18/2	C18/3	C20
Подсолнечные	6,5	35,8	56,3	1,4	0,9

посредством ротаметра. Температура проведения синтеза 120 °С поддерживается с помощью ПИД-регулятора. После достижения заданной температуры каждый час производится отбор проб для анализа на степень эпоксидирования исходного сырья. Общая продолжительность синтеза 6 ч. Анализ на степень эпоксидирования подразумевает определение количества эпоксидных соединений, полученных в результате синтеза относительно всей реакционной массы. Производится с помощью ИК-Фурье-спектрометра ФСМ 2202 производства компании «Инфраспек».

Обсуждение результатов

Полученные результаты анализа качественных характеристик опытных образцов катализаторов представлены в табл. 3.

Анализ общего объема пор синтезированных катализаторов показал, что в случае образцов 1–9 присутствие промоторов не оказывает существенного влияния на обсуждаемый параметр. Однако для образцов 7–9 наблюдается некоторая зависимость общего объема пор от фактической концентрации оксида молибдена (VI), которая проиллюстрирована на рис. 1.

Таблица 3. Результаты исследования качественных характеристик синтезированных катализаторов

Table 3. Results of the study of the qualitative characteristics of synthesized catalysts

№	Обозначение образца	Концентрация активных компонентов, % масс.		ППП, %	Общий объем пор, $см^3/г$	Удельная поверхность, $м^2/г$	Насыпной вес, $г/см^3$	Прочность, Н/гранула	Треск, %
		MoO_3	TiO_2						
1	ЭП1	16,50	-	2,4	0,54	197	0,71	52,3	24
2	ЭП2	17,78	-	2,0	0,55	203	0,72	48,6	28
3	ЭП3	19,67	-	2,1	0,47	196	0,73	56,6	17
4	ЭП4 (фосфор)	15,56	-	1,9	0,54	213	0,72	62,8	6
5	ЭП5 (фосфор)	16,83	-	1,9	0,46	173	0,75	88,5	8
6	ЭП6 (фосфор)	19,37	-	1,7	0,49	133	0,78	71,1	10
7	ЭП7 (аммиак)	15,93	-	1,1	0,51	182	0,71	45,3	16
8	ЭП8 (аммиак)	18,33	-	1,2	0,49	181	0,73	64,9	25
9	ЭП9 (аммиак)	20,45	-	1,1	0,45	185	0,79	57,2	25
10	ЭП10 (титан)	13,45	0,67	2,8	0,73	288	0,55	20,8	0
11	ЭП11 (титан)	12,30	3,02	4,0	0,79	271	0,54	13,1	0
12	ЭП12 (титан)	12,95	6,14	0,9	0,75	338	0,53	14,5	3

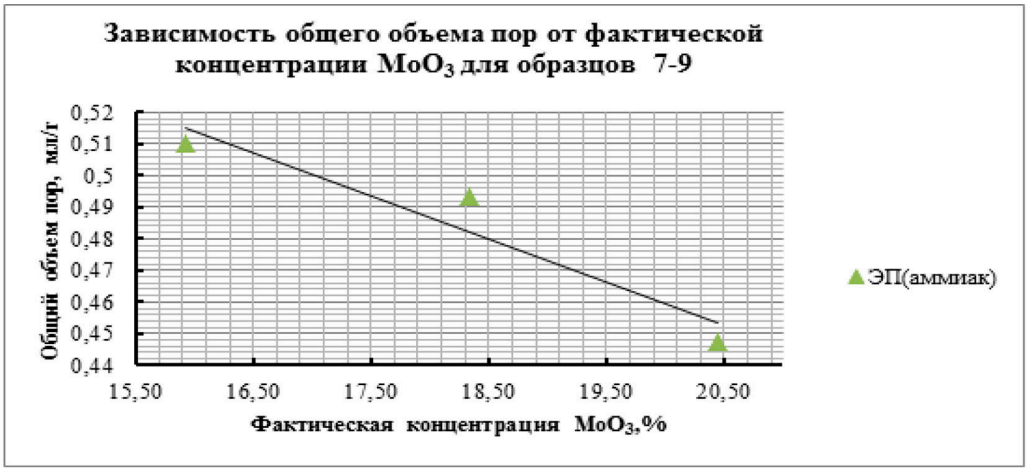

Рис. 1. Зависимость общего объема пор от фактической концентрации оксида молибдена (VI) для образцов 7–9

Fig. 1. Dependence of the total pore volume on the actual concentration of molybdenum (VI) oxide for samples 7–9

Это объясняется тем, что промотор (аммиак) позволяет активному компоненту глубже проникать в поры носителя, тем самым частично забивая их и, следовательно, снижая значение общего объема пор, при увеличении количества оксида молибдена. Для образцов 10–12 полученные данные свидетельствуют об отсутствии зависимости общего объема пор от концентрации оксида титана (IV).

В результате исследования удельной поверхности синтезированных катализаторов выявлено, что для образцов 4–6 существенное влияние на обсуждаемый параметр оказывает концентрация оксида молибдена (VI). Это объясняется тем, что в процессе прокаливания образуется фосфорно-молибденовый комплекс, забивающий поры носителя и снижающий удельную поверхность. Данная закономерность продемонстрирована на рис. 2.

Образцы 10–12 имеют высокую удельную поверхность, а значит, и хороший доступ к большому количеству активных центров катализатора, что должно обеспечить его хорошие каталитические свойства. Зависимости данного показателя от концентрации оксида титана (IV) не наблюдается.

Экспериментальное исследование распределения удельной поверхности пор по их диаметрам показало, что поры с равными диаметрами в случае образцов ЭП2, ЭП5 и ЭП8 лежат в одинаковых диапазонах. Причиной этому является фиксированная внутренняя структура носителя, который использовался для синтеза. Это, в свою очередь, означает, что ни концентрация активного компонента, ни присутствие промотора не могли оказать влияние на обсуждаемый показатель. В случае образцов ЭП10, ЭП11 и ЭП12 можно сделать вывод о наличии большого количества мелких пор, обуславливающих их высокую удельную поверхность. Отмечается также уменьшение диаметра пор с увеличением концентрации оксида титана.

По результатам анализа насыпного веса синтезированных катализаторов прослеживается четкая тенденция увеличения обсуждаемого параметра при возрастании концентрации активного компонента у образцов 1–9, что показано на рис. 3.

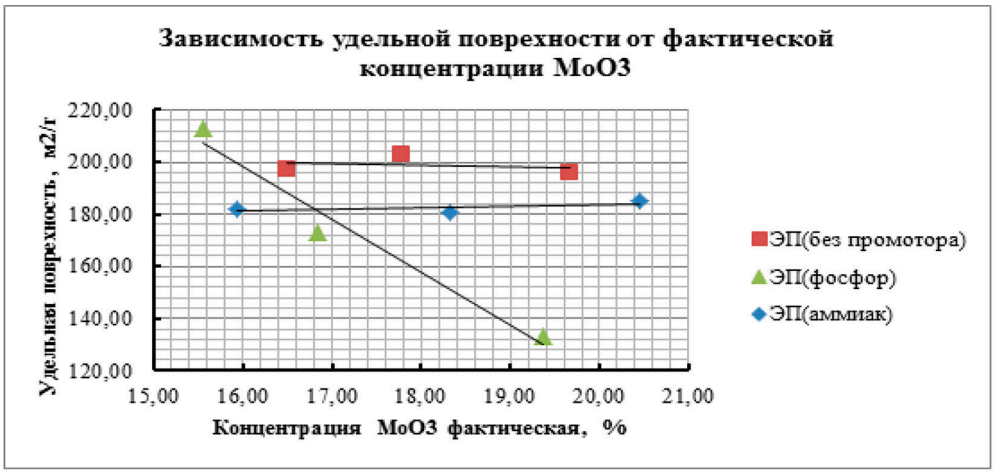

Рис. 2. График зависимости удельной поверхности от фактической концентрации оксида молибдена (VI)

Fig. 2. Graph of the dependence of the specific surface area on the actual concentration of molybdenum (VI) oxide

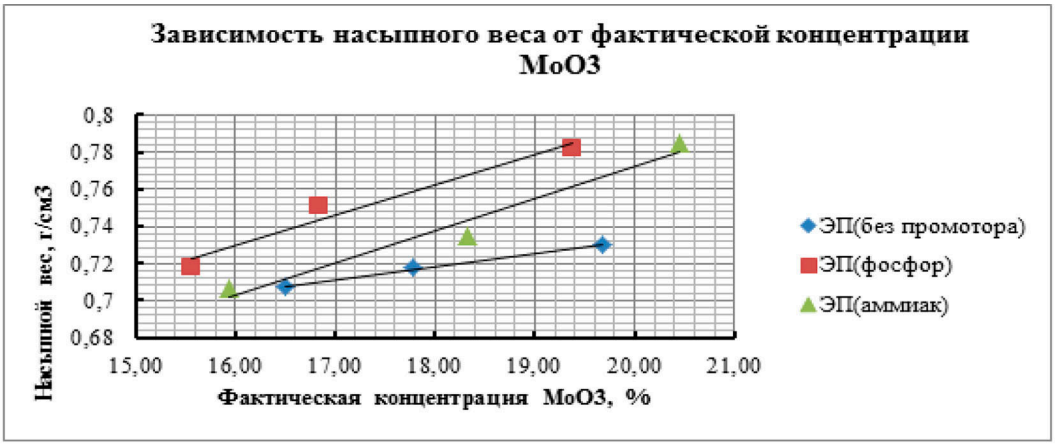

Рис. 3. Зависимость насыпного веса катализаторов от фактической концентрации оксида молибдена (VI)

Fig. 3. Dependence of the bulk weight of catalysts on the actual concentration of molybdenum (VI) oxide

У образцов 10–12 не наблюдается никакой зависимости насыпного веса от других показателей.

На рис. 4 и 5 представлены графики, иллюстрирующие распределение удельной поверхности пор по их диаметрам, которые были построены по экспериментальным данным.

На основании полученных данных можно сделать вывод об отсутствии зависимости коэффициента прочности от концентрации оксида молибдена (VI) или оксида титана (IV), но можно отметить положительное влияние фосфорной кислоты в качестве промотора, так как наивысшими показателями обладают образцы 4–6. Образцы 10–12 имеют чрезвычайно малую механическую прочность.

По прочностным характеристикам самыми низкими показателями обладают образцы 4–6. В случае образцов 10–12 нулевые показатели треска объясняются отсутствием крупных пор,

Рис. 4. Распределение поверхности пор по диаметрам для образцов ЭП2, ЭП5 и ЭП8

Fig. 4. Pore surface diameter distribution for EP2, EP5 and EP8 samples

Рис. 5. Распределение поверхности пор по диаметрам для образцов ЭП10, ЭП11 и ЭП12

Fig. 5. Distribution of the pore surface by diameter for samples EP10, EP11 and EP12

которые при попадании в них воды могут служить причиной разрушения гранулы катализатора.

В табл. 4 представлены сравнительные результаты испытаний на каталитическую активность для каждой группы катализаторов.

Как видно, наиболее высокие показатели конверсии, селективности и выхода соответствуют эксперименту с образцом четвертой группы ЭП12. Данный факт можно объяснить тем, что этот катализатор характеризуется наиболее высокой удельной поверхностью и оптимальными по диаметру порами, а также обладает наибольшей доступностью к активным центрам. Образец первой группы, в составе которого отсутствует промотор, позволил достичь значений конверсии и выхода несколько выше, чем образец второй группы, промотированный фосфорной кислотой. Наиболее вероятной причиной этого является образование фосфорномолибденового комплекса, который забил поры носителя и, как следствие, ограничил доступ

Таблица 4. Сравнительные результаты, полученные во время проведения процесса эпоксидирования в различных условиях

Table 4. Comparative results obtained during the epoxidation process under various conditions

Температура синтеза 120 °С, расход окислителя 26 л/ч, продолжительность 6 ч				
Описание условий эксперимента	№ группы	Конверсия	Селективность	Выход
Без катализатора	-	42,5	54,1	23,0
ЭП (без промотора)	1	52,4	53,5	28,1
ЭП (фосфорная кислота)	2	48,7	53,7	26,1
ЭП (аммиак)	3	58,6	53,0	31,2
ЭП (титан)	4	70,0	52,9	37,1

Таблица 5. Испытания образца ЭП12

Table 5. EP12 Sample tests

Температура синтеза 120 °С, расход окислителя 26 л/ч, продолжительность 6 ч			
Условия эксперимента	Конверсия	Селективность	Выход
Первый цикл	70,0	52,9	37,1
Второй цикл	56,0	53,3	29,9

к активным центрам катализатора. Низкие показатели выхода процесса эпоксидирования с образцами катализаторов групп 1–3 обусловлены относительно невысокой селективностью при меньшей конверсии. Однако можно выделить эксперимент с катализатором, промотированным аммиаком, поскольку конверсия и выход в данном случае оказались несколько выше. Это объясняется улучшением способности распределения активного компонента в грануле катализатора за счет введения аммиака.

Был проведен ряд испытаний данного катализатора, направленных на анализ его каталитической активности в циклическом процессе. Результаты представлены в табл. 5.

Основными продуктами реакции эпоксидирования МЭЖК являются пероксиды, эпоксиды, эфиры, альдегиды, кетоны, кислоты, продукты сшивки радикалов [16–20]. Как видим из данных таблицы, максимальный достигнутый выход целевого продукта (эпоксидированных МЭЖК) после первого цикла составил 37,1 %. Это относительно неплохой результат для реакций окисления кислородом воздуха с использованием гетерогенного катализатора [21], учитывая широкий спектр побочных продуктов, получаемых в процессе синтеза. Далее выход снизился до 29,9 %, что можно объяснить нарастающими продуктами коксования на поверхности катализатора и, как следствие, снижением концентрации активных центров после второго цикла.

Выводы

Были определены методики синтеза и изготовлены 4 группы катализаторов: без промотора (1–3), промотированные фосфорной кислотой (4–6), аммиаком (7–9) и титаном (10–12).

Для каждой группы создано по три образца с различной концентрацией активного компонента триоксида молибдена или промотора.

Для полученных катализаторов был выполнен анализ основных химических, физико-химических, физико-механических и каталитических характеристик. Результаты показали, что удалось синтезировать образцы, обладающие высокой удельной поверхностью и каталитической активностью.

Каждый образец был протестирован на реальном сырье в условиях лабораторной установки. Применение катализатора в процессе эпоксидирования МЭЖК позволило значительно увеличить выход целевого продукта.

По полученным в ходе исследования результатам можно сделать вывод о том, что удалось синтезировать гетерогенные катализаторы эпоксидирования МЭЖК, дающие результаты не хуже, чем гомогенный образец. В дальнейшем к рассмотрению планируется исследование влияния условий протекания реакции эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха с наиболее активным образцом гетерогенного катализатора, выявленным в данной работе, на выход целевого продукта.

Список литературы / References

1. Журавлева М.В. и др. *Катализ в органической технологии*. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. 160 с. [Zhuravleva M. V. and others. *Catalysis in organic technology*. Kazan: Kazan National Research Technological University, 2016. 160 p. (In Russ.)]

2. Журавлева М.В. и др. *Каталитические процессы нефтехимии и нефтепереработки*. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2019. 316 с. [Zhuravleva M. V. and others. *Catalytic processes in petrochemistry and oil refining*. Kazan: Kazan National Research Technological University, 2019. 316 p. (In Russ.)]

3. Прохоров В. В. Декарбонизация национальной экономики. *Современные тенденции управления и экономики в России и мире*. 2021. С. 167–169. [Prokhorov V. V. Decarbonization of the national economy. *Modern trends in management and economics in Russia and the world*. 2021. P. 167–169. (In Russ.)]

4. Юдаев С.А., Ивашкина Е.Н., Долганова И.О., Кулажская А.Д., Сапунов В.Н. Разработка математической модели процесса эпоксидирования биодизеля в присутствии молибденового катализатора. *Химическая промышленность сегодня.* 2017, № 1, С. 22–33. [Yudaev S. A., Ivashkina E. N., Dolganova I. O., Kulazhskaya A. D., Sapunov V. N. Development of a mathematical model of the process of epoxidation of biodiesel in the presence of a molybdenum catalyst. *Chemical Industry today.* 2017. № 1, P. 22–33. (In Russ.)]

5. Марков В. А., Крылов В.И., Багров В.В. Использование моторных топлив растительного происхождения как фактор энергетической, экологической и продовольственной безопасности России. *Вестник академии военных наук.* 2013. № 1, С. 154–161. [Markov V. A., Krylov V. I., Bagrov V. V. Use of motor fuels of vegetable origin as a factor of energy, environmental and food security of Russia. *Bulletin of the Academy of Military Sciences.* 2013. № 1, P. 154–161. (In Russ.)]

6. Канаков Е.А. и др. Исследование процесса эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот с использованием катализаторов на основе иммобилизованной фосфорновольфра-

мовой кислоты. *Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2019).* 2019. С. 435–436. [Kanakov E. A. and others. Study of the process of epoxidation of fatty acid methyl esters using catalysts based on immobilized phosphotungstic acid. *Physics. Technologies. Innovations (FTI-2019).* 2019, P. 435–436. (In Russ.)]

7. Pullen J., Saeed K. Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME. *Fuel Processing Technology.* 2015. Vol. 130, P. 127–135.

8. Reyero I., Arzamendi G., Zabala S., Gandía L. M. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. *Fuel Processing Technology.* 2015. Vol. 129, P. 147–155.

9. Maddikeri G.L., Gogate P. R., Pandit A. B. Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil. *Fuel.* 2014. Vol. 137, P. 285–292.

10. Hamze H., Mandana A., Yazdani F. Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection.* 2015. Vol. 94, P. 1–10.

11. Миронова В.Ю., Злобин С. Ю., Загуменнова Д. В. Эпоксидирование метиловых эфиров жирных кислот пероксидом водорода в присутствии гетерогенного катализатора TS-1. *XXVIII Менделеевская конференция молодых ученых.* 2018. С. 67. [Mironova V. Yu., Zlobin S. Yu., Zagumennova D. V. Epoxidation of fatty acids methyl esters with hydrogen peroxide in the presence of TS-1 heterogeneous catalyst. *XXVIII Mendeleev Conference of Young Scientists.* 2018. P. 67. (In Russ.)]

12. Есипович А.Л. и др. Влияние природы растворителя на реакцию эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе TS-1. *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60(1), P. 66–74. [Esipovich A. L. and others. Influence of the nature of the solvent on the reaction of epoxidation of methyl esters of fatty acids with hydrogen peroxide on a heterogeneous catalyst TS-1. *Kinetics and catalysis.* 2019. Vol. 60(1), P. 66–74.]

13. Сапунов В.Н. и др. Высокоселективный процесс эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот надуксусной кислотой. *Журнал прикладной химии.* 2017. Т. 90(10), С. 1315–1322. [Sapunov V. N. and others. Highly selective process of epoxidation of fatty acids methyl ester with peracetic acid. *Journal of Applied Chemistry.* 2017. Vol. 90(10). P. 1315–1322. (In Russ.)]

14. Кулажская А.Д. и др. Эпоксидирование метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла кислородом воздуха. *Успехи в химии и химической технологии.* 2015. Т. 29(7), С. 166. [Kulazhskaya A. D. and others. Epoxidation of fatty acid methyl esters of sunflower oil with air oxygen. *Advances in chemistry and chemical technology.* 2015. Т. 29(7), P. 166 (In Russ.)]

15. Юдаев С. А. Разработка основ технологии эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха. *Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Управление магистратуры, аспирантуры и докторантуры (УМАД), Отдел аспирантуры и докторантуры (ОАиД).* Томск, 2019. [Yudaev S. A. Development of fundamentals of technology for epoxidation of methyl esters of fatty acids with atmospheric oxygen. National Research Tomsk Polytechnic University (TPU), Department of Master's, Postgraduate and Doctoral Studies (UMAD), Department of Postgraduate and Doctoral Studies (OAiD) Tomsk, 2019. (In Russ.)]

16. Ong H.C., Silitonga A. S., Masjuki H. H., Mahlia T. M.I., Chong W. T., Boosroh M. H. Production and comparative fuel properties of biodiesel from non- edible oils: Jatropha curcas, Sterculia foetida and Ceiba pentandra. *Energy Conversion and Management.* 2013. Vol. 73. P, 245–255.

17. Rizwanul Fattah I. M., Masjuki H. H., Kalam M. A., Hazrat M. A., Masum B. M., Imtenan S., Ashraful A. M. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2014. Vol. 30. P. 356–370

18. Samantha Siqueira Pantoja, Leyvison Rafael V. da Concecao, Carlos E. F. da Costa, Jose R. Zamian, Geraldo N. da Rocha Filho. Oxidative stability of biodiesels produced from vegetable oils having different degrees of unsaturation. *Energy Conversion and Management.* 2013. Vol. 74. P. 293–298

19. Silitonga A.S., Ong H. C., Mahlia T. M.I., Masjuki H. H., Chong W. T. Characterization and production of Ceiba pentandra biodiesel and its blends. *Fuel.* 2013. Vol. 108. P. 855–858

20. Atabani A.E., Silitonga A. S., Ong H. C., Mahlia T. M.I., Masjuki H. H., Irfan Anjum Badruddina, H. Fayaz. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2013. Vol. 18. P. 211–245

21. Субочева М.Ю., Ликсутина А. П., Колмакова М. А., Дегтярев А. А. Химическая технология органических веществ. Тамбов: Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. Ч. 3. С. 80. [Subocheva M. Yu., Liksutina A. P., Kolmakova M. A., Degtyarev A. A. Chemical technology of organic substances. Tambov: Publishing house of Tamb. state tech. University, 2009. Part 3. P. 80. (In Russ.)]