

УДК 66.095.134

*Л.К. Патриляк, С.О. Зубенко, С.В. Коновалов***ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЯ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ БУТАНОЛОМ НА ЛУЖНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ****Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ**

Актуальною є розробка ефективних методів одержання бутилових естерів жирних кислот, що мають широке практичне застосування та розглядаються як перспективне біодизельне паливо. Метою роботи було встановлення умов одностадійного синтезу бутилових естерів жирних кислот шляхом переестерифікації тригліцеридів *n*-бутиловим спиртом на лужному катализаторі, що забезпечували б як високі виходи естерів, так і самочинне розділення продуктів на естеровий і гліцериновий шари. Здійснено бутанольну переестерифікацію нерафінованої низькоерукової ріпакової олії на гідроксиді калію та бутилаті калію. Знайдено вищу ефективність бутилату калію як катализатора та встановлено можливість досягнення самочинного розділення продуктів реакції на естеровий та гліцериновий шари. Досягнуто виходів бутилових естерів на рівні 88–91% при 15°C, молярному співвідношенні спирт:олія 7,5 та кількості катализатора 2 мас.% до вихідної олії. Розглянуто причини стабільності/нестабільності утворюваних у реакційній системі емульсій у випадку використання обох катализаторів. Вилучення із системи води дозволяє уникнути утворення калієвих мил жирних кислот, які разом із моногліцеридами сприяють формуванню зворотних мікроемульсій підвищеної стабільності.

Ключові слова: бутиловий спирт; олій переестерифікація лужна; естерів вихід; емульсії зворотні; розшарування.

Вступ

Естери жирних кислот мають широке практичне застосування. Метилів та меншою мірою етилові використовують переважно в ролі палива для двигунів внутрішнього згорання – біодизеля [1–4], тоді як бутилові естери знайшли своє застосування як різноманітні технічні рідини. В той же час вони також розглядаються як перспективне біодизельне паливо.

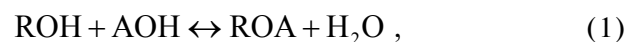
На сьогодні бутилові естери одержують естерифікацією жирних кислот бутанолом на кислотних катализаторах [5]. Жирні кислоти в свою чергу синтезують шляхом гідролізу тригліцеридів олій, тому процес синтезу бутилових естерів жирних кислот є двостадійним.

Привабливішим виглядав би одностадійний синтез бутилових естерів переестерифікацією олій нормальним бутиловим спиртом.

Реакція переестерифікації тригліцеридів, будучи рівноважною, не реалізується при нормальних умовах без використання катализаторів через високий енергетичний бар'єр (E_a складає 138 кДж/моль [6]). Як катализаторів можуть бути

використані як кислоти, так і луги. Серед лужних катализаторів широко використовують NaOH та активніший KOH, а також алкоголяти лужних металів [1–3,6].

Перевагою алкоголятів, окрім високої активності, є те, що при катализі за їх участі в реакційну суміш не привноситься додаткова вода (окрім наявної в олійній сировині та спирті). У випадку ж застосування гідроксидів вода може утворюватися як в результаті нейтралізації вільних жирних кислот, так і за рівноважною реакцією взаємодії спирту з лугом:



де R – алкільна група спирту; А – атом лужного металу.

Крім того, вода може бути наявна у вихідних гідроксидах, які є дуже гігроскопічними речовинами.

Негативний вплив води на процес лужної переестерифікації зумовлений тим, що вона сприяє перебігу лужного гідролізу гліцеридів із

утворенням мил. Швидкість омилення зростає з подовженням алкільного ланцюга спирту [8], що пов'язано зі зниженням полярності молекули спирту та підвищенням його розчинюючої здатності за відношенням до гліцеридів. Тому при переестерифікації олій нормальним бутиловим спиртом дана проблема особливо актуалізується. В результаті утворення мил втрачається катализатор та сильно знижується вихід бутилових естерів [9], а розділення продуктів на естеровий та гліцериновий шари досягти ще важче, ніж при етанолізі.

Тому метою даної роботи було встановлення умов одностадійного синтезу бутилових естерів жирних кислот шляхом переестерифікації тригліцеридів *n*-бутиловим спиртом на лужному катализаторі, що забезпечували б як високі виходи естерів, так і самочинне розділення продуктів.

Методика експерименту

В даній роботі виконували переестерифікацію нерафінованої низькоерукової ріпакової олії (ВАТ «Ніжинський жиркомбінат», ДСТУ 46.072:200), що містила пальмітинову (С16:0), олеїнову (С18:1), лінолеву (С18:2), ліноленову (С18:3) та ерукову (С22:1) кислоти у кількості 4,5, 76,2, 9,4, 6,7 та 2,5%, відповідно, за відношенням до суми всіх жирних кислот. Інші жирні кислоти були надані в слідових кількостях (сумарно 0,7%). Як переестерифікуючий агент використовували нормальний бутиловий спирт («х.ч.», 99,8%). В ролі лужного катализатора було взято гідроксид калію («ч.д.а.», Чехія, вміст основної речовини 85,5% за даними кислотно-основного титрування), а також бутилат калію у вигляді концентрованого бутанольного розчину, синтезований за методикою [10]. Його одержання зводилося до азеотропної відгонки води, утвореної в результаті взаємодії бутанолу з лугом за реакцією (1), у складі гетерогенного бутанольно-водного азеотропу.

Реакцію виконували у плоскодонній конічній колбі. Перемішування реакційної суміші забезпечували магнітною мішалкою (500 об./хв). Задану температуру синтезу підтримували шляхом термостатування реакційної колби у водяній бані. При застосуванні як катализатора гідроксиду калію його попередньо розчиняли у необхідній кількості бутанолу при перемішуванні безпосередньо перед синтезом. У випадку використання бутилату калію його бутанольний концентрат у кількості, що містить розраховану масу катализатора, розбавляли заданою масою бутанолу. Суміш продуктів після синтезу переноси-

ли в ділільну воронку для розділення на естеровий та гліцериновий шари, що відбувалося впродовж доби.

Концентрацію бутилових естерів жирних кислот в продуктах переестерифікації визначали після доби відстоювання за дещо модифікованою методикою європейського стандарту EN 14103 із застосуванням газового хроматографа Agilent 7890A Series з полум'яно-іонізаційним детектором і капілярною колонкою HP-5 довжиною 30 м, внутрішнім діаметром 0,32 мм та товщиною плівки нанесеної хроматографічної фази ((5%-феніл)-метилполісилоксан) 0,25 мкм. Як внутрішній стандарт застосовували метилгептадеканоат розчинений в *n*-гексані. Концентрацію естерів розраховували виходячи з відомих мас зразка і стандарту та розрахованого за хроматограмою співвідношення стандарту та естерів в аналізованій суміші. Вихід естерів від теоретичного розраховували, в першому наближенні вважаючи, що ріпакова олія містить тільки тригліцериди.

Результати експерименту та їх обговорення

При здійсненні переестерифікації з використанням КОН як катализатора при кількості останнього 2,0 мас.% (кількість КОН тут і нижче вказана у масових відсотках стосовно до вихідної олії без поправки на концентрацію власне гідроксиду у реагенті, яка становила 85,5%) та співвідношенні спирт:олія 7 було встановлено, що концентрація бутилових естерів жирних кислот в продуктах реакції практично не залежить від температури в діапазоні від 8 до 20°C (таблиця), тому в подальшому досліди виконували при 15°C. Тривалість перемішування в дослідах з КОН складала 4 год.

Концентрація бутилових естерів жирних кислот в продуктах бутанолізу олій та вихід естерів, одержаних на КОН

№ п/п	Температура, °С	Концентрація естерів, мас.%	Вихід естерів, %
1	8	41,4	57,9
2	10	42,2	60,4
3	12	43,3	62,2
4	15	42,1	61,9
6	20	42,2	60,6

Для вибору технологічних параметрів проведення процесу на КОН було оцінено вплив на вихід естерів кількості катализатора, а також молярного співвідношення бутанол:олія. При

цьому виходили із необхідності використання надлишку спирту для забезпечення зсуву рівноваги в бік продуктів переестерифікації [1–3,7].

Як видно з рис. 1, по кількості гідроксид калію в реакційній суміші при молярному співвідношенні спирт:олія 7,5 проглядається максимум при 2,2 мас.%. Це значення є близьким до даних, одержуваних раніше при етаноліз на різних оліях [4,11,12].

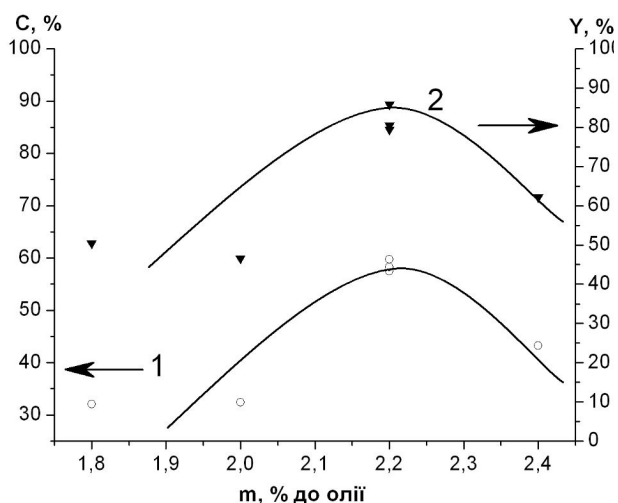


Рис. 1. Залежність концентрації (С, %) бутилових естерів у продуктах переестерифікації (1) та виходу (Y, %) естерів (2) від кількості (m, % до олії) каталізатора гідроксиду калію. Молярне співвідношення спирт:олія 7,5

При оптимальній кількості каталізатора 2,2 мас.% максимум спостерігається менш чітко при молярному співвідношенні бутанол:олія на ділянці від 6,5 до 7,5 (рис. 2). За співвідношення, рівного 8, спостерігається деяке падіння виходу, що може бути пов'язано із інтенсифікацією омилення гліцеридів і бутилових естерів.

Зауважимо, що в жодному з дослідів із використанням КОН не було одержано самочинного розшарування продуктів на естеровий та гліцериновий шари навіть за дуже тривалого відстоювання. Не спостерігалось навіть помутніння суміші, яке вказувало б на початок виділення реакційного гліцерину в окрему фазу, чого логічно було б очікувати принаймні в окремих синтезах із відносно високими виходами бутилових естерів (80–85%). Розділення продуктів не вдалося досягти навіть при застосуванні центрифугування.

Алкоголяти лужних металів, як уже зазначалося, є активнішими каталізаторами переес-

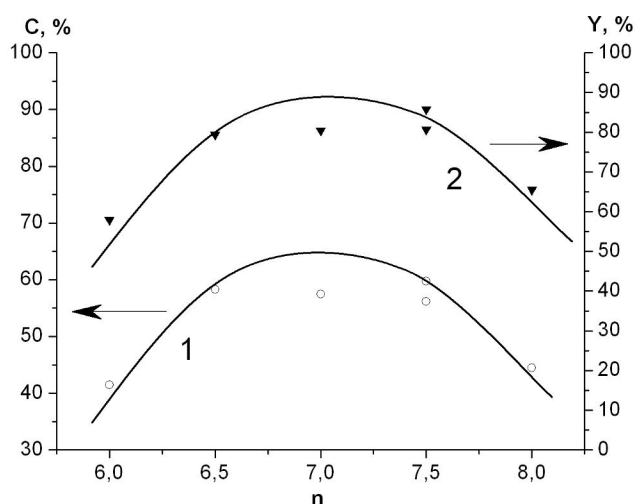


Рис. 2. Залежність концентрації (С, %) бутилових естерів у продуктах переестерифікації (1) та виходу (Y, %) естерів (2) від молярного співвідношення бутанол:олія (n) на каталізаторі – гідроксиді калію

терифікації, ніж гідроксиди та на відміну від останніх не привносять у реакційну систему додаткової води. Тому було вирішено використати як каталізатор переестерифікації бутилат калію, особливості одержання якого на основі КОН та бутилового спирту досліджували в роботі [10].

Методичні підходи до проведення реакції за участі бутилату калію не змінювали. Кількість каталізатора оцінювали в перерахунку на масу вихідного КОН за відношенням до олії. Молярне співвідношення спирт:олія складало 7,5, температура 14–16°C (температура навколишнього середовища), тривалість синтезу 45 хв.

З рис. 3 видно, що в даному випадку спостерігається деяке зміщення оптимуму за кількістю каталізатора до 2,0 мас.%, при якому одержано вельми високі виходи бутилових естерів на рівні 88–91%. Але ще важливішим є той факт, що в даній серії дослідів вперше вдалося досягти самочинного розшарування продуктів реакції. Помутніння реакційної суміші спостерігалось вже через 3–5 хв перемішування. Після перенесення продуктів переестерифікації в ділильну воронку частина в'язкого гліцеринового шару лишалася на стінках реакційної колби та якорі магнітної мішалки. Решта гліцерину повністю осідала в ході відстоювання протягом доби, а естеровий шар після відстоювання ставав повністю прозорим. Сумарна кількість відділеного гліцеринового шару складала 8–11 мас.% відносно вихідної олії при макси-

мальній теоретично можливій кількості у 11,5–12,0% (за умови кількісного виходу та переходу всього каталізатора в гліцериновий шар).

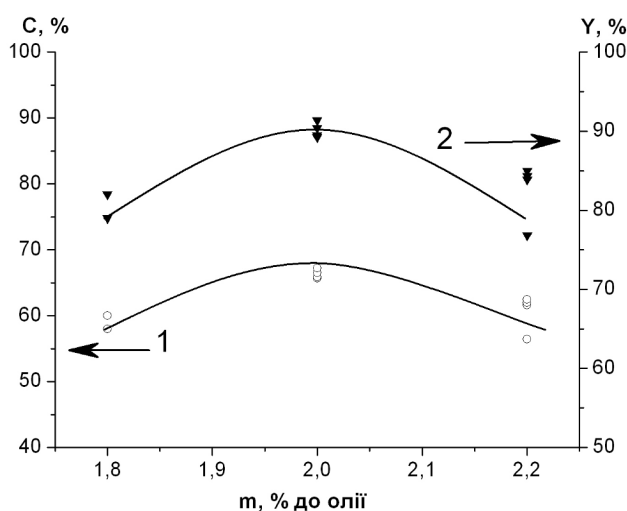
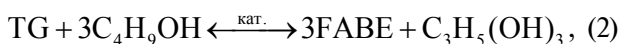


Рис. 3. Залежність концентрації (С, %) бутилових естерів у продуктах переестерифікації (1) та виходу (Y, %) естерів (2) від кількості каталізатора (m, % до олії) бутилату калію в перерахунку на вихідний КОН

Саме початок відділення гліцерину з реакційної суміші в окрему фазу в синтезах за участі бутилату, з позиції авторів, сприяє підвищенню виходу цільових продуктів за рахунок зміни рівноважних концентрацій компонентів. Як відомо, реакція переестерифікації є тристадійною: перша стадія – утворення з тригліцериду естеру та дигліцериду; друга – утворення з дигліцериду естеру та моногліцериду; третя – утворення з моногліцериду естеру та вільного гліцерину. Кожна стадія є рівноважною та характеризується власною константою рівноваги. Загальну схему реакції бутанольної переестерифікації можна зобразити у вигляді рівняння:



де TG – молекула тригліцериду, FABE – молекула бутилового естеру.

Для реакції (2) вираз константи хімічної рівноваги має вигляд:

$$K_p = \frac{[\text{FABE}]^3 \cdot [\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3]}{[\text{TG}] \cdot [\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]^3}. \quad (3)$$

За умови виведення частини продукту ре-

акції (гліцерину) в окрему фазу відбуватиметься зменшення його концентрації в реакційному об'ємі, а отже для забезпечення сталості константи за незмінної температури система прагнучиме збільшити концентрації продуктів реакції та зменшити концентрації реагентів. Тобто хімічна рівновага зміститься в напрямі утворення цільових продуктів – бутилових естерів.

Відзначимо, що одержаний нами гліцериновий шар процесу бутанольної переестерифікації на бутилаті калію за своєю природою сильно відрізняється від гліцеринових шарів етанольного та метанольного процесів. На відміну від останніх, до його складу не переходять естери, він містить лише сліди спирту, а тому є дуже в'язким.

При аналізі одержаних результатів переестерифікації ріпакової олії виникає закономірне питання про причини відсутності самочинного розшарування при застосуванні гідроксиду калію та наявності такого на бутилаті калію. Відомо, що в ході етанолізу олій розділення продуктів суттєво погіршується через стабілізацію одержуваних емульсій калійними/натрієвими солями жирних кислот [3]. Як уже зазначалося, до омилення гліцеридів та естерів призводить наявність в системі води. На відміну від товарного етанолу-ректифікату бутанол не містить води. Однак, як уже згадувалося вище, у випадку використання гідроксиду калію вода додається в реакційну суміш у складі товарного луку, за рахунок реакції утворення алкоголяту (реакція (1)), а також при нейтралізації вільних жирних кислот. В останньому випадку також виникають калієві мила. При застосуванні бутилату калію перелічені шляхи виключаються.

Отже, використання активнішого бутилату калію, з одного боку, підвищує ступінь перетворення сировини, що зменшує в продуктах вміст моногліцеридів, які теж відомі як стабілізатори емульсій [13], а, з іншого, відсутність в системі води мінімізує утворення калієвих миль жирних кислот. При наявності в системі води можливе утворення особливо стійких мікроемульсій стабілізованих як калієвими милами, так і моногліцеридами, які не руйнуються впродовж року і навіть при центрифугуванні, що свідчить про колоїдний ступінь їх дисперсності (розмір дисперсної фази від 1 до 100 нм) [14,15]. Утворювані в естеровій фазі міцели є зворотними (рис. 4), їх полярні групи об'єднуються в гідрофільне ядро, а гідрофобні ланцюги повернуті в аполярне середовище. При виконанні безводних синтезів на бутилаті калію, емульсії мо-

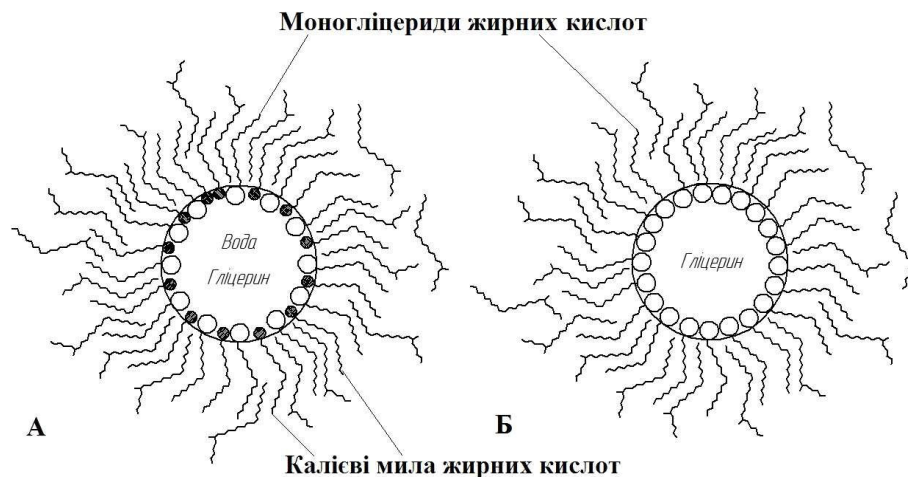


Рис. 4. Міцелярні структури характерні для реакційної системи «тригліцериди-бутанол», що виникають у присутності води та калієвих мил жирних кислот (а) та за їх відсутності (б)

жуть стабілізуватися лише моногліцеридами, кількість яких зменшується при зростанні виходу естерів. Такі стабілізовані моногліцеридами емульсії, очевидно, мають нижчу стабільність і розділяються протягом доби на два окремих шари. Виходячи зі швидкості розділення суміші, що складала одну добу, густини естерового шару (0,85–0,90 г/см³) та гліцерину (1,29 г/см³), кінематичної в'язкості естерового шару (4,5–5,0 мм²/с) при 20°C, використовуючи закон Стокса, можна оцінити розмір даних міцелярних структур приблизно у 1–10 мкм. При таких порівняно великих розмірах частинок емульсії, які є вже фактично макроемульсіями, вони не будуть високостабільними системами, а схильними до агрегації та осідання.

Обидва типи зворотних міцел солюбілізують у собі гліцерин та воду у випадку її наявності, а також частково лужний каталізатор переестерифікації. Однак, лише другі, які схильні до агрегації, дозволяють досягти самочинного розділення продуктів реакції.

Висновки

Таким чином, використання осушеного бутилату калію в ролі каталізатора дозволяє шляхом одностадійної переестерифікації тригліцеридів природних олій одержати бутілові естери жирних кислот з високими виходами, які самочинно відділяються від гліцеринового шару.

Подяки

Публікація містить результати досліджень, здійснених за грантом Президента України за конкурсним проектом Ф70/113-2017 Державного фонду фундаментальних досліджень.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Korbitz W. Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospect // *Renew. Energy*. – 1999. – Vol.16. – P.1078-1083.
2. Maa F., Hanna M.A. Biodiesel production: a review // *Biores. Technol.* – 1999. – Vol. 70. – No. 1. – P.1-15.
3. Stamenkovic O S., Velickovic A.V., Veljkovic V.B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: current state and perspectives // *Fuel*. – 2011. – Vol.90. – No. 11. – P.3141-3155.
4. Ethanol containing ethyl esters of fatty acids as perspective environment like fuel / Patrylak L.K., Patrylak K.I., Okhrimenko M.V. et al. // *Fuel*. – 2013. – Vol.113. – P.650-653.
5. Патент RU2074852, МКИ С 07 С 67/08, 69/24. Способ получения бутілових естеров жирних кислот // Канінський П.С.; Заявл. 07.09.1994; Опубл. 10.03.1997.
6. Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Усманов Р.А. Кинетические закономерности реакций окисления в водной среде и трансэтерификации в условиях существенного изменения величины диэлектрической проницаемости реакционной среды (суб- и сверхкритические флюидные состояния) // *Вестник РФФИ*. – 2017. – Т.93. – № 1. – С.64-84.
7. Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 1984. – Vol.61. – No. 10. – P.1638-1643.
8. Mendow G., Veizaga N.S., Querini C.A. Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: influence of the catalyst // *Biores. Technol.* – 2011. – Vol.102. – P.6385-6391.
9. Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols / Nimcevic D., Puntigam R., Worgetter M., Gapes J.R. // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 2000. – Vol.77. – No. 3. – P.275-280.

10. Preparation of potassium butylate with potassium hydroxide and n-butyl alcohol for using in triglyceride transesterification process / Zubenko S.O., Konovalov S.V., Patrylak L.K., Okhrimenko M.V. // Катализ и нефтехимия. – 2017. – № 26. – С.36-39.

11. Comparison of power-ecological characteristics of diesel engine work on mixed diesel fuels on the base of ethyl esters of rapeseed and sunflower oils / Patrylak L.K., Patrylak K.I., Okhrimenko M.V. et al. // Chem. Chem. Technol. – 2015. – Vol.9. – No.3. – P.383-390.

12. Oleochemical synthesis of sulfanes, their structure and properties / Bodachivskiy Yu., Pop G., Zheleznyi L. et al. // Chem. Chem. Technol. – 2017. – Vol.11. – No. 3. – P.365-371.

13. Патент 20090260279 США, МКИ С10L10/02. Biodiesel and diesel compositions // Klausmeier W.H., Klausmeier W.H., – № US12105161; Заявл. 17.04.2008; Опубли. 22.10.2009.

14. Поп Г.С., Биленька В.І., Бодачівська Л.Ю. Емульсії та мікроемульсії, стабілізовані олеохімічними поверхнево-активними речовинами // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С.39-47.

15. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – Санкт-Петербург: Химия, 1992. – 280 p

Надійшла до редакції 06.04.2018

TRANSESTERIFICATION OF RAPESEED OIL BY BUTANOL OVER ALKALINE CATALYSTS

L.K. Patrylak, S.O. Zubenko, S.V. Konovalov

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The development of effective methods for the preparation of butyl esters of fatty acids, which are widely used in practical applications and are considered as promising biodiesel fuel, is a topical problem. The purpose of the work was to establish the conditions of a one-stage synthesis of butyl esters of fatty acids by transesterification of triglycerides with n-butyl alcohol over alkaline catalyst, which would provide both high ester yields and self-separating products into the ester and glycerin layers. Butanol transesterification of unrefined low-erucic rapeseed oil over potassium hydroxide and potassium butylate has been carried out. A high efficiency of potassium butylate as a catalyst was determined and the possibility of achieving the self-separating reaction products on the ester and glycerin layers has been established. The yields of butyl esters at the level of 88–91% at 15°C, the molar ratio of alcohol oil of 7.5 and the catalyst content of 2 wt.% were achieved. The reasons of stability/instability of the emulsions formed in the reaction system were considered in the cases of using both catalysts. Water removing from the reaction system avoids the formation of potassium soaps of fatty acids, which, in combination with monoglycerides, leads to the formation of reverse microemulsions of increased stability.

Keywords: butyl alcohol; oils transesterification alkaline; esters yield; reverse emulsions; self-separation.

REFERENCES

1. Korbitz W. Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospect. *Renewable Energy*, 1999, vol. 16, pp. 1078-1083.

2. Ma F., Hanna M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 1999, vol. 70, pp. 1-15.

3. Stamenkovic O.S., Velickovic A.V., Veljkovic V.B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: current state and perspectives. *Fuel*, 2011, vol. 90, pp. 3141-3155.

4. Patrylak L.K., Patrylak K.I., Okhrimenko M.V., Ivanenko V.V., Zubenko S.O., Levterov A.M., Marakhovskiy V.P., Savitskiy V.D. Ethanol containing ethyl esters of fatty acids as perspective environment like fuel. *Fuel*, 2013, vol. 113, pp. 650-653.

5. Kaninskiy P.S., *Sposob polucheniya butilovykh esterov zhyrnykh kislot* [Method for the production of butyl esters of fatty acids]. Patent RU, no. 2074852, 1997. (in Russian).

6. Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Usmanov R.A. Kineticheskie zakonomernosti reaktsii okisleniya v vodnoi srede i traseterifikatsiyi v usloviyakh sushchestvennogo izmeneniya velechny dielektricheskoi pronitsaemosti reaktsyonnoi sredy (sub- i sverkhkriticheskiye sostoianiya) [Kinetic features of reactions of oxidation in aqueous medium and transesterification under conditions of significant change of the reaction medium dielectric constant value (sub- and supercritical fluidic conditions)]. *Vestnik Rossiiskogo Fonda Fundamentalnykh Issledovaniy*, 2017, vol. 93, no. 1, pp. 64-84. (in Russian).

7. Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1984, vol. 61, pp. 1638-1643.

8. Mendow G., Veizaga N.S., Querini C.A. Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: influence of the catalyst. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, pp. 6385-6391.

9. Nimcevic D., Puntigam R., Worgetter M., Gapes J.R. Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2000, vol. 77, pp. 275-280.

10. Zubenko S.O., Konovalov S.V., Patrylak L.K., Okhrimenko M.V. Preparation of potassium butylate with potassium hydroxide and n-butyl alcohol for using in triglyceride transesterification process. *Kataliz i Neftekhimiya*, 2017, no. 26, pp. 36-39.

11. Patrylak L., Patrylak K., Okhrimenko M., Zubenko S., Levterov A., Savitskiy V. Comparison of power-ecological characteristics of diesel engine work on mixed diesel fuels on the basis of ethyl esters of rapeseed and sunflower oils. *Chemistry & Chemical Technology*, 2015, vol. 9, pp. 383-390.

12. Bodachivskiy Iu., Pop G., Zheleznyi L., Zubenko S., Okhrimenko M. Oleochemical synthesis of sulfanes, their structure and properties. *Chemistry & Chemical Technology*, 2017, vol. 11, pp. 365-371.

13. Klausmeier W.H., *Biodiesel and diesel compositions*. Patent US, no. 20090260279, 2009.

14. Pop G.S., Bilenka V.I., Bodachivska L.Yu. Emul'sii ta mikroemul'sii, stabilizovani oleokhimichnymi poverkhnevo-aktivnyimi rehovynamy [Emulsions and microemulsions stabilized by oleochemical surfactants]. *Kataliz i Neftekhimiya*, 2012, no. 21, pp. 39-47. (in Ukrainian).

15. Rusanov A.I., *Mitselooobrazovaniye v rastvorakh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Micelle formation in solutions of surfactants]. Khimiya, St. Petersburg, 1992. 280 p. (in Russian).