

УДК 66.094.942

doi:10.20998/2413-4295.2024.02.07

ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТРИГЛІЦЕРИДІВ АЛІФАТИЧНИМИ СПИРТАМИ НА ЦЕОЛІТАХ

Ю. Р. МЕЛЬНИК*, Р. М. МАЛАСНЯК, К. М. СІРИК, С. Р. МЕЛЬНИК

кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, УКРАЇНА
*e-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua

АНОТАЦІЯ Наведено результати дослідження закономірностей трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами C_1-C_3 у присутності гетерогенних каталізаторів – цеолітів марок NaX, NaY та CaA. Визначено вплив виду цеоліту на конверсію та початкову швидкість трансестерифікації тригліцеридів. Встановлено, що закономірності трансестерифікації тригліцеридів у присутності досліджених каталізаторів є схожими. Показано, що у початковий період реакції відбувається перетворення основної кількості тригліцеридів. Встановлено, що при метанолізі конверсія тригліцеридів за перші 60 хв. реакції досягає 86–96 %, тоді як при трансестерифікації етанолом чи пропан-1-олом – 29–63%. Подальше збільшення тривалості реакції до 150 хв. практично не впливає на конверсію тригліцеридів при їх трансестерифікації метанолом, та дає змогу підвищити її на 8–11% при трансестерифікації етанолом та пропан-1-олом. Показано, що конверсія тригліцеридів, що досягається за 150 хв. добре корелює із значенням конверсії тригліцеридів за початковий період реакції. Встановлено, що конверсія тригліцеридів за 150 хв. при каталізі цеолітами NaX та NaY є значно вищою, ніж при застосуванні як каталізатора цеоліту CaA. Зроблено висновок, що конверсію тригліцеридів істотно впливає вид іону лужного чи лужноземельного металу, що входить до складу цеоліту, і значно менше будова його кристалічної ґратки. Показано, що каталітична активність цеолітів залежить від катіону лужного чи лужноземельного металу, що входить до його складу. Початкова швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів метанолом є в 1,7–4,3 рази вищою, ніж при трансестерифікації етанолом чи пропан-1-олом. Показано, що початкова швидкість трансестерифікації тригліцеридів при каталізі цеолітами NaX та NaY є в 1,6–3,1 рази вищою, ніж при каталізі цеолітом CaA. Встановлено, що існує задовільна кореляція між початковою швидкістю трансестерифікації та конверсією тригліцеридів.

Ключові слова: трансестерифікація; тригліцериди; аліфатичні спирти; цеоліт NaX; цеоліт NaY; цеоліт CaA.

TRANSESTERIFICATION OF TRIGLYCERIDES BY ALIPHATIC ALCOHOLS ON ZEOLITES

Yu. MELNYK, R. MALASNIAK, K. SIRYK, S. MELNYK

Department of Organic Products Technology, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

ABSTRACT The regularities of triglyceride transesterification by C_1-C_3 aliphatic alcohols catalyzed by NaX, NaY, and CaA zeolites have been studied. The zeolite's type effect on the triglyceride conversion and transesterification initial rate has been determined. It has been established that the triglyceride transesterification regularities by the catalysis of the investigated zeolites are similar. It has been shown that the triglycerides basic amount conversion occurs in the initial reaction period. It has been found that the triglycerides conversion during the first 60 min of the methanolysis reaction reaches 86-96 %, while during triglyceride transesterification by ethyl or propyl alcohols conversion reaches 29-63 % only. Further increase of the reaction's duration up to 150 min practically does not affect the triglycerides conversion during their transesterification by methyl alcohol. The triglyceride conversion increases by 8-11% during transesterification by ethyl and propyl alcohols. It has been shown that the triglyceride conversion achieved in 150 min correlates well with the value of triglyceride conversion during the initial reaction period. It has been found that the triglyceride conversion in 150 min by the catalysis of NaX and NaY zeolites is significantly higher than when using CaA zeolite. It has been concluded that the triglyceride conversion is significantly affected by alkali or alkaline earth metal ions that are part of the zeolite and much less by the structure of its crystal lattice. It has been shown that the zeolites' catalytic activity depends on the cation of alkali or alkaline earth metals in their composition. The triglyceride transesterification initial reaction rate by methanol is 1.7-4.3 times higher than that of transesterification by ethyl or propyl alcohols. It has been shown that the triglyceride transesterification initial reaction rate by catalysis of NaX and NaY zeolites is 1.6-3.1 times higher than that catalyzed by CaA zeolite. It has been found that there is a satisfactory correlation between the transesterification initial rate and the triglyceride conversion.

Keywords: transesterification; triglyceride; aliphatic alcohols; NaX zeolite; NaY zeolite; CaA zeolite.

Вступ

Трансестерифікацією тригліцеридів отримують естери вищих жирних кислот та метанолу, пропан-2-олу, сахарози тощо. Метилкові естери вищих жирних кислот застосовують як біодизель та як проміжний

продукт при отриманні алканоламідів, вищих жирних спиртів тощо. Як промислові каталізатори трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами, і, насамперед, метанолом, застосовують гідроксиди або метилати натрію чи калію [1]. Перевагами гомогенних основних каталізаторів є

висока швидкість трансестерифікації та м'які умови реакції. Використання вказаних каталізаторів істотно ускладнене при вмісті води в сировині понад 0,5 % та вмісті вільних жирних кислот понад 1 %. Такі обмеження значно звужують спектр сировини, яку можна використовувати для трансестерифікації.

Вказані обмеження щодо вмісту води і, насамперед, вільних жирних кислот можна подолати за рахунок використання гетерогенних кислотних чи основних каталізаторів [2, 3]. Такі каталізатори, як правило, мають нижчу активність в реакції трансестерифікації, проте їх можна виділяти з реакційної суміші та використовувати повторно.

В роботі [4] досліджено трансестерифікацію тригліцеридів ріпакової олії метанолом у присутності гетерогенного каталізатора – суміші оксидів цинку та алюмінію. Показано, що вказаний каталізатор забезпечує трансестерифікацію тригліцеридів метанолом за вищої температури та тиску, ніж при застосуванні гомогенних каталізаторів. Авторами встановлено, що отримані метилові естери вищих жирних кислот повністю відповідають вимогам нормативних документів до біодизелю. Разом з тим, застосування гетерогенного каталізатора дає змогу отримувати гліцерин високої якості.

В роботі [5] розглянуто результати трансестерифікації тригліцеридів як очищених, так і неочищених олій на каталізаторах різного виду, в тому числі на гетерогенних кислотних каталізаторах на основі оксиду цирконію. Найвищий вихід метилових естерів досягається у присутності сульфатованого оксиду цирконію $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. Вихід метилових естерів досягає 86,3 % при трансестерифікації тригліцеридів кокосової олії та 90,3 % при трансестерифікації тригліцеридів пальмової олії.

В роботі [6] як каталізатор трансестерифікації тригліцеридів етанолом досліджено катіоніт КУ-2-8 у Н-формі та із іммобілізованими іонами металів. Показано, що катіоніт КУ-2-8 при його вмісті в реакційній суміші 2 мас. % за температури 353 К при мольному співвідношенні тригліцериди : етанол – 1 : 4 за 180 хв. дає змогу досягнути конверсії тригліцеридів 88,6 %. В роботі встановлено можливість повторного використання каталізатора КУ-2-8 у Н-формі.

Застосування солей двовалентних металів як каталізатора трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом [7] та етанолом [8] показало, що такі каталізатори мають нижчу активність в реакції трансестерифікації. Так при трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії бутан-1-олом при вмісті каталізатора 0,25 мас. % за температури 383 К і мольного співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол – 1 : 10 конверсія тригліцеридів становить 98 %, проте для її досягнення необхідна тривалість реакції 540 хв.

Застосування як гетерогенного основного каталізатора кристалічного карбонату магнію показало, що його каталітична активність значною

мірою залежить від виду олії, яку піддають метанолізу [9]. В роботі показано, що за оптимальних умов – температури 333 К, вмісту каталізатора – 1,5–2 мас. % та мольного співвідношення тригліцериди : метанол – 1 : 5 – конверсія тригліцеридів пальмової олії за 150 хв. досягає 95 %.

Для трансестерифікації тригліцеридів відпрацьованої олії метанолом запропоновано використовувати каталізатор KF/CaO модифікований лігандами перехідних металів (лантану, церію та цирконію) [10]. Каталізатор KF/CaO промотований лантаном за 60 хв. забезпечує конверсію тригліцеридів відпрацьованої олії 98,7 % за температури 338 К, мольного співвідношення тригліцериди : метанол – 1 : 12 та вмісті каталізатора 4 мас. %.

За схожих умов реакції – мольне співвідношення тригліцериди : метанол – 1 : 12, температура реакції 338 К, вміст каталізатора – 4 мас. % – застосування як каталізатора $\text{KOH}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ за 60 хв. за умови нагріву реакційної суміші за допомогою мікрохвиль потужністю 450 Вт забезпечує конверсію тригліцеридів олії канולי 83,5 % [11].

Авторами роботи [12] встановлено оптимальні умови трансестерифікації тригліцеридів олій *Salvadora alii* та *Thespesia populenoides* метанолом із застосуванням ультразвукової кавітації. Показано, що застосування як каталізатора трансестерифікації прожареного оксиду кальцію за оптимальних умов за 30 хв. забезпечує вихід метилових естерів 92 і 88,6 %, відповідно.

Застосування нанесеного біфункціонального каталізатора $\text{Mo-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ промотованого 15 мас. % MgO досліджено в сумісній реакції естерифікації-трансестерифікації відпрацьованої олії метанолом [13]. Авторами показано, що за значного мольного надлишку метанолу – співвідношення тригліцериди : метанол – 1 : 27, вмісту каталізатор 5 мас. % та температури реакції 373 К за 4 год. вихід метилових естерів вищих жирних кислот досягає 91,4 %.

Для трансестерифікації тригліцеридів олії люффі метанолом запропоновано використовувати мармуровий каталізатор активований кислотою [14]. Активування здійснювали сульфатною кислотою при 600 °C протягом 4 год. Реакцію здійснювали у присутності такого каталізатору у кількості 1–5 мас. %, при температурі 40–80 °C, швидкості перемішування 100–500 об./хв. та мольному співвідношенні метанол : тригліцериди (4–12) : 1 протягом 1–3 год. Авторами встановлені оптимальні умови реакції – вміст каталізатора 3 мас. %, температура 60 °C, швидкість перемішування 100 об./хв. та мольне співвідношення метанол : тригліцериди 1 : 12. За таких умов за 2 год. вихід метилових естерів досягає 92,57 %.

Як каталізатор трансестерифікації відпрацьованої олії запропоновано використовувати гетерогенний каталізатор – $\text{Na}_2\text{O}/\text{зола}$ [15]. Авторами досліджено вплив вмісту каталізатора (4 і 5 мас. %), мольного співвідношення метанол : тригліцериди (6 :

1 і 8 : 1) та тривалості реакції (60, 80, 100 і 120 хв). Встановлено, що при трансестерифікації попередньо очищеної відпрацьованої олії (вміст вільних жирних кислот після очищення 0,282 %) при вмісті каталізатора 6 мас. %, мольному співвідношенні метанол : тригліцериди 8 : 1 за 120 хв. вихід метилових естерів вищих жирних кислот досягає 99,09 %.

Для трансестерифікації олії ятрофи запропоновано використовувати каталізатор – золу пальмової олії, яка містить близько 80 % SiO_2 і 8 % K_2O [16]. Авторами досліджено вплив вмісту золи на вихід метилових естерів вищих жирних кислот. Встановлено екстремальну залежність виходу метилових естерів від вмісту золи. Максимальний вихід естерів досягається при вмісті каталізатора 0,2 мас. % і становить понад 92 %.

В роботі [17] показана можливість повторного використання гетерогенного каталізатора трансестерифікації відпрацьованої олії метанолом – модифікованого NaCl нітриду вуглецю. Авторами встановлено екстремальну залежність виходу метилових естерів від вмісту хлориду натрію та показано, що за оптимальних умов (вміст хлориду натрію 2 мас. %, вміст каталізатора – 10,30 мас. %, мольне співвідношення метанол : тригліцериди 18,80 : 1, температура реакції 87,1 °C) за 6,07 год. досягається вихід метилових естерів близько 93 %.

Отже, гетерогенні кислотні і основні каталізатори можуть бути ефективними в реакції трансестерифікації тригліцеридів.

Мета роботи

Метою дослідження було встановити закономірності трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ при каталізі цеолітами NaX , NaY та CaA .

Виклад основного матеріалу

У дослідженнях використовували соняшникову олію рафіновану (ДСТУ 4492:2017), метанол та пропан-1-ол (обидва марки «хч») та етанол (ДСТУ 4221:2003). Етанол попередньо зневоднювали, для чого його витримували над попередньо прожареним сульфатом натрію. Кінцевий вміст води у етанолі становив не більше 0,5 об. %. Як каталізатори трансестерифікації використовували цеоліти NaX , NaY та CaA .

Трансестерифікацію тригліцеридів спиртами досліджували в закритій системі – тригорлій колбі зі зворотним холодильником. Перемішування реакційної маси здійснювали магнітною мішалкою. Температура реакції становила 333 К при застосуванні метанолу та 348 К при використанні етанолу і пропан-1-олу. Вміст каталізатора становив 0,25 мас. %. Мольне співвідношення тригліцериди : спирт для всіх досліджуваних спиртів становило 1 :

4,7. Мольне співвідношення вибирали за результатами попередніх досліджень з метою досягнення максимальної конверсії тригліцеридів.

Концентрацію спирту у пробах продуктів реакції визначали газорідним хроматографом Цвет-100 з детектором за теплопровідністю. Для визначення концентрації спиртів використовували колонку довжиною 1 м та діаметром 3 мм, заповнену Chromaton N-AW з 5 % нерухою фазою Silicone SE30. Як газ-носії використовували гелій. Умови хроматографічного аналізу були такі: витрата газу-носія – 3,0 $\text{дм}^3/\text{год.}$, сила струму детектора – 120 мА, об'єм проби – 2 мкл, температура випарника – 493 К, температура термостату колонок – 393 К, температура детектора – 478 К.

Визначену концентрацію спирту в продуктах реакції використовували для розрахунку кількості прореагованого спирту $n_{C,i}$ (моль):

$$n_{C,i} = \frac{m_{C,0} - \omega_{C,i} \cdot m_{PC}}{M_C}, \quad (1)$$

де $\omega_{C,i}$ – масова частка спирту в продуктах реакції в i -й момент реакції; m_{PC} – маса реакційної суміші, г; $m_{C,0}$ – початкова маса спирту, г; M_C – молярна маса спирту, г/моль.

За зміною концентрації спирту розраховували ступінь перетворення тригліцериду з врахуванням його завантаженої на реакцію кількості $n_{TG,0}$:

$$K_{TG,i} = \frac{n_{C,i}}{3 \cdot n_{TG,0}} \cdot 100. \quad (2)$$

Початкову швидкість трансестерифікації розраховували за рівнянням:

$$r = \frac{n_{TG,0} - n_{TG,15}}{V_{PC} \cdot t}, \quad (3)$$

де $n_{TG,0}$ – початкова кількість тригліцериду, моль; $n_{TG,15}$ – кількість тригліцериду у реакційній масі через 15 хв. реакції, моль; V_{PC} – об'єм реакційної маси, дм^3 ; t – час, с.

Досліджено закономірності трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії аліфатичними спиртами $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ присутності цеолітів, які містять катіони натрію (NaX , NaY) та кальцію (CaA). Встановлено, що при трансестерифікації тригліцеридів нижчими аліфатичними спиртами за умови каталізу цеолітами NaX , NaY та CaA загальні закономірності зміни конверсії тригліцеридів у часі є схожими (рис. 1).

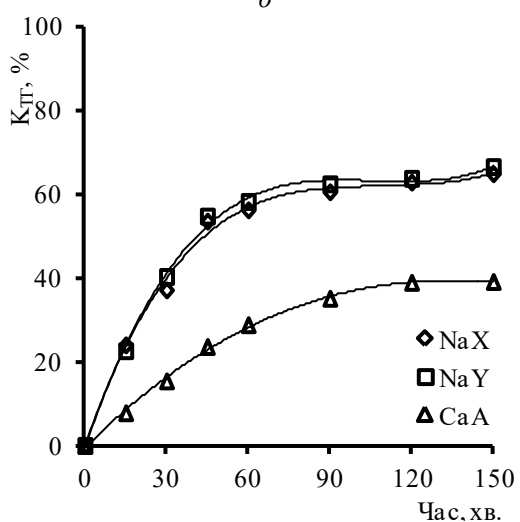
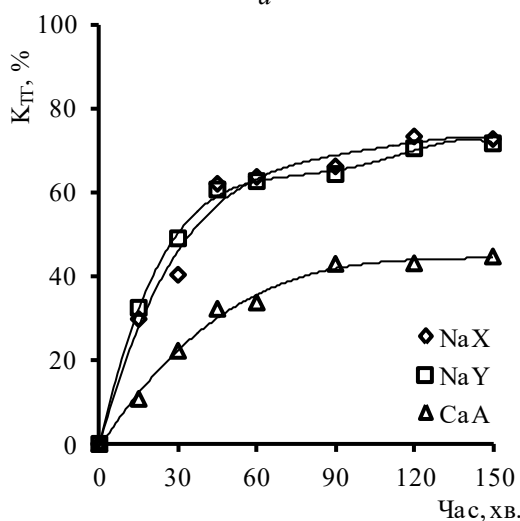
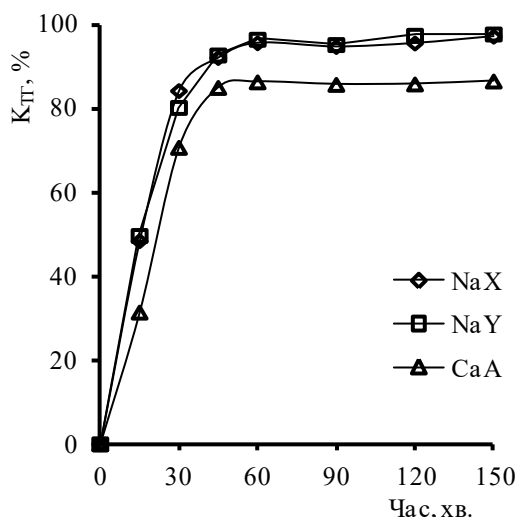


Рис. 1 – Залежність конверсії тригліцеридів від часу при їх трансестерифікації метанолом (а), етанолом (б) та пропан-1-олом (в). Температура реакції – 333 К (метанол), 348 К (етанол і пропан-1-ол), вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення тригліцериди : спирт – 1 : 4,7

У початковий період реакції, який триває до 60 хв., відбувається перетворення основної кількості тригліцеридів. При метанолізі тригліцеридів за такий час конверсія тригліцеридів досягає 86–96 %, а при етанолізі – 33–63 %, що закономірно зумовлене нижчою реакційною здатністю етанолу порівняно з метанолом. При трансестерифікації тригліцеридів пропан-1-олом конверсія тригліцеридів близька до тої, що спостерігається при етанолізі – 29–58 %. Висока конверсія тригліцеридів при трансестерифікації пропан-1-олом може бути зумовлена тим, що реакційна суміш, на відміну від етанолізу, є гомогенною. Це частково компенсує нижчу реакційну здатність пропан-1-олу.

Здійснення реакції ще протягом 90 хв. дає змогу підвищити конверсію тригліцеридів на 1–2 % при метанолізі, 9–11 % при етанолізі і 8–10 % при трансестерифікації тригліцеридів пропан-1-олом.

Значення конверсії тригліцеридів, що досягається за 150 хв. реакції (рис. 2), добре корелюють із конверсією тригліцеридів за початковий період реакції.

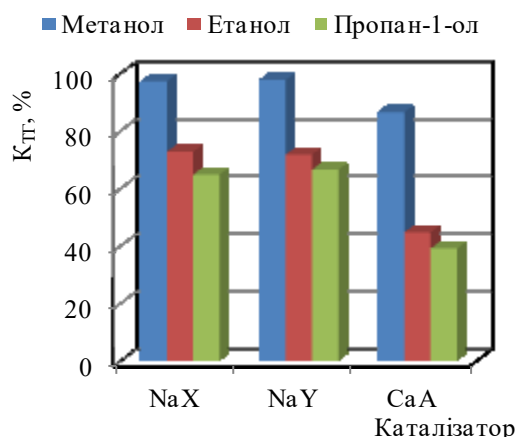


Рис. 2 – Залежність конверсії тригліцеридів від виду спирту та цеоліту. Температура реакції – 333 К (метанол), 348 К (етанол і пропан-1-ол), вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення тригліцериди : спирт – 1 : 4,7, тривалість реакції – 150 хв

Не зважаючи на вищу на 15 К температуру реакції етанолізу, конверсія тригліцеридів за 150 хв. реакції у присутності всіх досліджених каталізаторів в реакції метанолізу є на 24,8–41,8 % вищою. Конверсія тригліцеридів при застосуванні етанолу і пропан-1-олу у присутності досліджених цеолітів є близькою і становить 64,8–72,7 % при каталізі NaX цеолітом, 66,5–71,5 % при каталізі NaY цеолітом та 39,1–44,7 % при каталізі CaA цеолітом.

Обговорення результатів

Отримані результати свідчать, що поряд з будовою спирту (довжиною його вуглецевого

ланцюга) на конверсію тригліцеридів істотно впливає вид каталізатора (рис. 1). За результатами досліджень встановлено, що цеоліти NaX та NaY мають вищу активність у реакції трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами, ніж цеоліт CaA.

Виходячи із відомого з літератури складу досліджених цеолітів [14,15], можна припустити, що основний вплив на активність досліджених цеолітів в реакції трансестерифікації має природа катіону лужного чи лужноземельного металу, який входить до складу цеоліту і значно менше впливає будова його кристалічної ґратки.

Розраховані значення початкової швидкості реакції трансестерифікації істотно залежать як від довжини вуглецевого ланцюга аліфатичного спирту так і від виду каталізатора (табл. 1).

Таблиця 1 – Залежність початкової швидкості трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами C₁–C₃ від виду каталізатора. Температура реакції – 333 К (метанол), 348 К (етанол, пропан-1-ол), вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення тригліцериди : спирт – 1 : 4,7

| Каталізатор | Початкова швидкість реакції, г·10 ⁴ , моль/(л·с) | | |
|-------------|---|--------|-------------|
| | Метанол | Етанол | Пропан-1-ол |
| Цеоліт NaX | 4,7 | 2,7 | 2,2 |
| Цеоліт NaY | 4,8 | 2,9 | 2,0 |
| Цеоліт CaA | 3,0 | 1,0 | 0,7 |

Встановлено, що початкова швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів у присутності каталізаторів – цеолітів NaX та NaY – є близькою за умови застосування одного спирту і закономірно знижується у ряду метанол – етанол – пропан-1-ол. Використання як каталізатора цеоліту CaA забезпечує істотно нижчу початкову швидкість реакції трансестерифікації – у 1,6 разів при метанолізі та у 2,8–3,1 при етанолізі та трансестерифікації тригліцеридів пропан-1-олом. При цьому в ряду метанол – етанол – пропан-1-ол за умови каталізу цеолітом CaA також спостерігається закономірне зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації. Очевидно, що нижча реакційна здатність етанолу та пропан-1-олу істотніше впливає на початкову швидкість реакції трансестерифікації, ніж вища на 15 К температура реакції при застосуванні цих спиртів порівняно з метанолом.

Слід наголосити, що спостерігається задовільна кореляція між початковою швидкістю реакції трансестерифікації та конверсією тригліцеридів, що досягається за 150 хв. Отже, каталізатори, у присутності яких досягається вища початкова швидкість реакції трансестерифікації, забезпечують вищу конверсію тригліцеридів за умови однакової тривалості реакції.

Висновки

Досліджено вплив цеолітів NaX, NaY та CaA на трансестерифікацію тригліцеридів соняшникової олії аліфатичними спиртами C₁–C₃. Встановлено, що загальні закономірності трансестерифікації тригліцеридів метанолом, етанолом та пропан-1-олом є схожими у присутності досліджених каталізаторів. Показано, що спостерігається задовільна кореляція між початковою швидкістю трансестерифікації та конверсією тригліцеридів, що досягається за 150 хв. реакції. Встановлено, що конверсія тригліцеридів при їх трансестерифікації спиртами C₁–C₃ є на 10,7–28,0 % вищою у присутності цеолітів NaX та NaY, ніж при каталізі цеолітом CaA. Такий результат дає змогу зробити висновок, що каталітична активність досліджених цеолітів насамперед зумовлена природою катіону лужного та лужноземельного металу у його складі і значно менше будовою його кристалічної ґратки. Близька конверсія тригліцеридів при їх трансестерифікації етанолом та пропан-1-олом очевидно зумовлена тим, що в останньому випадку реакційна суміш є гомогенною, і це частково компенсує нижчу реакційну здатність пропан-1-олу. Дослідження показують, що цеоліти NaX, NaY та CaA можуть бути ефективними каталізаторами трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами C₁–C₃.

Список літератури

1. Vicente G., Martínez M., Aracil J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*. 2004. №92(3). P. 297-305. doi:10.1016/j.biortech.2003.08.014.
2. Tan Y. H., Abdullah M. O., Nolasco Hipolito, C. Comparison of Biodiesel Production between Homogeneous and Heterogeneous Base Catalysts. *Applied Mechanics and Materials*. 2016. № 833. P. 71-77. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.833.71.
3. Bangun N., Manullang W., Panggabean L., Sembiring S. B., Simangunsong R., Bali P., Panjaitan F. R. Performance of Tetraphenylsulfonato Disilane in Catalytic Transesterification of Crude Palm Oil and Esterification of Fatty Acids with Secondary Alcohols. *Procedia Chemistry*. 2015. № 14. P. 295-300. doi:10.1016/j.proche.2015.03.041.
4. 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. *Catalysis Today*. 2005. № 106(1-4). P. 190-92. doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.181.
5. Vasudevan P. T., Briggs M. Biodiesel production-current state of the art and challenges. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*. 2008. № 35(5). P. 421-430. doi:10.1007/s10295-008-0312-2.
6. Мельник Ю. Р., Палюх З. Ю., Мельник С. Р. Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8, модифікованого іонами металів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2015. № 3(220). С.78-82.
7. Мельник Ю. Р., Палюх З. Ю., Кузик М. В., Мельник С. Р., Пожарська О. В. Каталіз трансестерифікації

триолеату гліцерину бутан-1-олом солями двовалентних металів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2016. № 5(229). С. 32-37.

8. Палюх З. Ю., Мельник Ю. Р., Мельник С. Р. Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності солей двовалентних металів. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2017. № 23(1245). С. 158-163. doi: 10.20998/2413-4295.2017.23.25.
9. Rao Y., Zubaidha P., Reddy J., Kondhare D., Sushma D. Crystalline Manganese Carbonate a Green Catalyst for Biodiesel Production. *Green and Sustainable Chemistry*. 2012. № 2(1). P. 14-20. doi: 10.4236/gsc.2012.21003.
10. Yang L., Lv P., Wang Z., Yuan Z., Luo W., Li H., Yu L., Sun H. Promotional effect of transition metal doping on the properties of KF/CaO catalyst for biodiesel synthesis. *International Journal of Green Energy*. 2017. № 14(9). P. 784-791. doi: 10.1080/15435075.2017.1330752.
11. Nayebezhadeh H., Saghatoleslami N., Haghghi M., Tabasizadeh M. Influence of fuel type on microwave-enhanced fabrication of KOH/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ nanocatalyst for biodiesel production via microwave heating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017. № 75. P. 148-155. doi: 10.1016/j.jtice.2017.03.018.
12. Asif S., Chuah L. F., Klemes J. J., Ahmad M., Akbar M. M., Lee K. T., Fatima A. Cleaner production of methyl ester from non-edible feedstock by ultrasonic-assisted cavitation system. *Journal of Cleaner Production*. 2017. № 161. P. 1360-1373. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.02.081.
13. Farooq M., Ramli A., Naeem A., Saleem khan M. Effect of different metal oxides on the catalytic activity of γ -Al₂O₃-MgO supported bifunctional heterogeneous catalyst in biodiesel production from WCO. *RSC Advances*. 2016. № 6(2). P. 872-881. doi: 10.1039/c5ra18146a.
14. Allen M. A., Nwosu-Obieogu K., Nwogu C. N., Nwankwojike B., Bright S., Goodnews C. Modelling and optimization of luffa oil transesterification via acid activated waste marble catalyst. *Journal of the Ghana Institution of Engineering*. 2024. № 24(1). P. 58-71. doi: 10.56049/jghic.v24i1.140.
15. Bayu Ajie Ibnu Raharjo. Dika Julian Putra, Fadhil Muhammad Tarmidzi, Riza Alviany. Biodiesel Production Using Catalyst Na₂O/Fly Ash from Waste Cooking Oil (WCO) with Transesterification Process. *Key Engineering Materials*. 2023. № 971(7). P. 97-105. doi: 10.4028/p-Ydlc2k.
16. Uba A. R., Jamo H. U., Ismail U. I., Musa F. U., Gwadabe S. H. The determination of heterogeneous catalytic performance of Palm Oil Fuel Ash (POFA) in the production of biodiesel via transesterification of Jatropha oil. *Science World Journal*. 2024. № 19(1). P. 13-16. doi: 10.4314/swj.v19i1.3.
17. Hu Y., Jiang P., Song Y., Xiang F., Zhou X. Investigation of NaCl-Modified Graphitic Carbon Nitride for Efficient Biodiesel Production from Waste Oil via Transesterification: A Box-Behnken Design Approach. *ACS Omega*. 2024. № 9(13). P. 15641-15649. doi: 10.1021/acsomega.4c00544.
18. Yongkang Cui, Yi Xing, Jinglei Tian, Wei Su, Fang-Zhou Sun, Yingshu Liu. Insights into the adsorption performance and separation mechanisms for CO₂ and CO on NaX and CaA zeolites by experiments and simulation. *Fuel*. 2023. №337. Article ID 127179. doi:10.1016/j.fuel.2022.127179.
19. Suib S. L., Stucky G. D., Blattner R. J. Auger spectroscopy studies of natural and synthetic zeolites. I. Surface and bulk compositions. *Journal of Catalysis*. 1980. № 65(1). P.174-178. doi:10.1016/0021-9517(80)90291-2.

References (transliterated)

1. Vicente G., Martínez M., Aracil J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 2004, Vol. 92, no. 3, pp. 297-305, doi: 10.1016/j.biortech.2003.08.014.
2. Tan Y. H., Abdullah M. O., Nolasco Hipolito, C. Comparison of Biodiesel Production between Homogeneous and Heterogeneous Base Catalysts. *Applied Mechanics and Materials*, 2016, Vol. 833, pp. 71-77, doi:10.4028/www.scientific.net/amm.833.71.
3. Bangun N., Manullang W., Panggabean L., Sembiring S. B., Simangunsong R., Bali P., Panjaitan F. R. Performance of Tetrathienylsulfonato Disilane in Catalytic Transesterification of Crude Palm Oil and Esterification of Fatty Acids with Secondary Alcohols. *Procedia Chemistry*, 2015, Vol.14. pp. 295-300, doi: 10.1016/j.proche.2015.03.041.
4. 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. *Catalysis Today*, 2005, Vol. 106, no. 1-4, pp. 190-92, doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.181.
5. Vasudevan P. T., Briggs M. Biodiesel production-current state of the art and challenges. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2008, Vol. 35, no. 5, pp. 421-430, doi:10.1007/s10295-008-0312-2.
6. Melnyk Yu. R., Paliukh Z. Yu., Melnyk S. R. Alkoholiz tryhlitserydiv etanolom u prysutnosti kationitu KU-2-8, modyfikovanoho ionamy metaliv. *Visnyk Skhidnoukrainskoho natsionalnoho universytetu imeni Volodymyra Dalia*, 2015, Vol. 3, no. 220, pp.78-82.
7. Melnyk Yu. R., Paliukh Z. Yu., Kuzyk M. V., Melnyk S. R., Pozharska O. V. Kataliz transesteryfikatsii tryoleatu hlitserynu butan-1-olom soliamy dvovalentnykh metaliv. *Visnyk Skhidnoukrainskoho natsionalnoho universytetu imeni Volodymyra Dalia*, 2016, Vol. 5, no. 229, pp. 32-37.
8. Paliukh Z. Yu., Melnyk Yu. R., Melnyk S. R. Alkoholiz tryhlitserydiv etanolom u prysutnosti solei dvovalentnykh metaliv. *Bulletin of the National Technical University «KhPI» Series: New Solutions in Modern Technologies*, 2017, Vol. 23, no. 1245, pp. 158-163, doi:10.20998/2413-4295.2017.23.25.
9. Rao Y., Zubaidha P., Reddy J., Kondhare D., Sushma D. Crystalline Manganese Carbonate a Green Catalyst for Biodiesel Production. *Green and Sustainable Chemistry*, 2012, Vol. 2, no. 1, pp. 14-20, doi: 10.4236/gsc.2012.21003.
10. Yang L., Lv P., Wang Z., Yuan Z., Luo W., Li H., Yu L., Sun H. Promotional effect of transition metal doping on the properties of KF/CaO catalyst for biodiesel synthesis. *International Journal of Green Energy*, 2017, Vol. 14, no. 9, pp. 784-791, doi:10.1080/15435075.2017.1330752.
11. Nayebezhadeh H., Saghatoleslami N., Haghghi M., Tabasizadeh M. Influence of fuel type on microwave-enhanced fabrication of KOH/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ nanocatalyst for biodiesel production via microwave heating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, Vol. 75, pp. 148-155, doi:10.1016/j.jtice.2017.03.018.
12. Asif S., Chuah L. F., Klemes J. J., Ahmad M., Akbar M. M., Lee K. T., Fatima A. Cleaner production of methyl ester from non-edible feedstock by ultrasonic-assisted cavitation system. *Journal of Cleaner Production*, 2017, Vol. 161, pp. 1360-1373, doi:10.1016/j.jclepro.2017.02.081.
13. Farooq M., Ramli A., Naeem A., Saleem khan M. Effect of different metal oxides on the catalytic activity of γ -Al₂O₃-

- MgO supported bifunctional heterogeneous catalyst in biodiesel production from WCO. *RSC Advances*, 2016, Vol. 6, no. 2, pp. 872-881, doi:10.1039/c5ra18146a.
14. Allen M. A., Nwosu-Obieogu K., Nwogu C. N., Nwankwojike B., Bright S., Goodnews C. Modelling and optimization of luffa oil transesterification via acid activated waste marble catalyst. *Journal of the Ghana Institution of Engineering*, 2024, Vol. 24, no. 1, pp. 58-71, doi: 10.56049/jghie.v24i1.140.
 15. Bayu Ajie Ibnu Raharjo. Dika Julian Putra, Fadhil Muhammad Tarmidzi, Riza Alviany. Biodiesel Production Using Catalyst Na₂O/Fly Ash from Waste Cooking Oil (WCO) with Transesterification Process. *Key Engineering Materials*, 2023, Vol. 971, no. 7, pp. 97-105, doi: 10.4028/p-YdIc2k.
 16. Uba A. R., Jamo H. U., Ismail U. I., Musa F. U., Gwadabe S. H. The determination of heterogeneous catalytic performance of Palm Oil Fuel Ash (POFA) in the production of biodiesel via transesterification of Jatropha oil. *Science World Journal*, 2024, Vol. 19, no. 1, pp. 13-16, doi: 10.4314/swj.v19i1.3.
 17. Hu Y., Jiang P., Song Y., Xiang F., Zhou X. Investigation of NaCl-Modified Graphitic Carbon Nitride for Efficient Biodiesel Production from Waste Oil via Transesterification: A Box–Behnken Design Approach. *ACS Omega*, 2024, Vol. 9, no. 13, pp. 15641-15649, doi:10.1021/acsomega.4c00544.
 18. Yongkang Cui, Yi Xing, Jinglei Tian, Wei Su, Fang-Zhou Sun, Yingshu Liu. Insights into the adsorption performance and separation mechanisms for CO₂ and CO on NaX and CaA zeolites by experiments and simulation. *Fuel*, 2023, Vol. 337, Article ID 127179, doi: 10.1016/j.fuel.2022.127179.
 19. Suib S. L., Stucky G. D., Blattner R. J. Auger spectroscopy studies of natural and synthetic zeolites. I. Surface and bulk compositions. *Journal of Catalysis*, 1980, Vol. 65, no. 1, pp. 174-178, doi: 10.1016/0021-9517(80)90291-2.

Відомості про авторів (About authors)

Мельник Юрій Романович – доктор технічних наук, доцент, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри технології органічних продуктів; тел.: (067) 391-09-20; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0109-5526>, e-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua.

Melnyk Yurii – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Lviv Polytechnic National University, Associate Professor at the Department of Organic Products Technology; tel.: (067) 391-09-20; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0109-5526>, e-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua.

Маласняк Роман Михайлович – Національний університет «Львівська політехніка», аспірант кафедри технології органічних продуктів; тел.: (096) 181-85-00; ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-8142-2164>, e-mail: roman.m.malasniak@lpnu.ua.

Malasniak Roman – Lviv Polytechnic National University, Postgraduate at the Department of Organic Products Technology; tel.: (096) 181-85-00; ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-8142-2164>, e-mail: roman.m.malasniak@lpnu.ua.

Сірик Катерина Михайлівна – Національний університет «Львівська політехніка», студент кафедри технології органічних продуктів; тел.: (095) 673-39-96; ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-5689-3631>, e-mail: kateryna.siryk.kht.2021@lpnu.ua.

Siryk Kateryna – Lviv Polytechnic National University, Student at the Department of Organic Products Technology; tel.: (095) 673-39-96; ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-5689-3631>, e-mail: kateryna.siryk.kht.2021@lpnu.ua.

Мельник Степан Романович – доктор технічних наук, професор, Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри технології органічних продуктів; тел.: (067) 391-29-77; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0629-9723>, e-mail: stepan.r.melnyk@lpnu.ua.

Melnyk Stepan – Doctor of Technical Sciences, Professor, Lviv Polytechnic National University, Professor at the Department of Organic Products Technology; tel.: (067) 391-29-77; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0629-9723>, e-mail: stepan.r.melnyk@lpnu.ua.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Мельник Ю. Р., Маласняк Р. М., Сірик К. М., Мельник С. Р. Трансестерифікація тригліцеридів аліфатичними спиртами на цеолітах. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2024. № 2 (20). С. 45-51. doi:10.20998/2413-4295.2024.02.07.

Please cite this article as:

Melnyk Yu., Malasniak R., Siryk K., Melnyk S. Transesterification of Triglycerides by Aliphatic Alcohols on Zeolites. *Bulletin of the National Technical University "KhPI"*. Series: New solutions in modern technology. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2024, no. 2(20), pp. 45-51, doi:10.20998/2413-4295.2024.02.07.

*Надійшла (received) 20.05.2024
Прийнята (accepted) 18.06.2024*