

УДК 66.095.132:661.74+66.097.3

doi:10.20998/2413-4295.2025.02.12

ЕСТЕРИФІКАЦІЯ ДИСТИЛЯТУ ВІЛЬНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ Н-БУТИЛОВИМ СПИРТОМ

Ю. О. РОГОВИЙ*, С. Р. МЕЛЬНИК

Кафедра технології органічних речовин, Національний університет «Львівська Політехніка», Львів, УКРАЇНА

*e-mail: yurii.o.rohovyi@lpnu.ua

АНОТАЦІЯ Бутилові естери вільних жирних кислот широко застосовують у різних галузях промисловості, зокрема для виробництва мастильних матеріалів, біопалива, парфумерних виробів, у фармацевтиці тощо. Досліджено вплив температури реакції, вмісту каталізатора і співвідношення реагентів на закономірності естерифікації н-бутиловим спиртом вільних жирних кислот дистиляту дезодорації соняшникової олії. Як каталізатор використовували сульфатну кислоту. Встановлено оптимальні значення вмісту каталізатора, співвідношення реагентів і температури реакції, які забезпечують максимальну конверсію вільних жирних кислот, що містяться в дистиляті. Контроль за перебігом реакції здійснювали за накопиченням водного шару у водовідділювачі та титруванням продуктів реакції розчином лугу з подальшим визначенням їхнього кислотного числа і розрахунком конверсії вільних жирних кислот. Досліджено вплив каталізатора на динаміку реакції, та показано, що його оптимальний вміст у реакційній суміші становить $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль-дм⁻³, що забезпечує конверсію вільних жирних кислот 97,1 %. Подальше збільшення вмісту каталізатора до $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль-дм⁻³ не призводить до зростання швидкості реакції та збільшення конверсії вільних жирних кислот до естерів, а навпаки незначно знижує їх конверсію. Встановлено, що за мольного співвідношення вільні жирні кислоти : н-бутанол – 1 : 2 і концентрації каталізатора $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль-дм⁻³ досягається конверсія вільних жирних кислот 94,9 %. Визначено вплив температури на перебіг естерифікації кислот. Встановлено, що до досягнення температури 100 °C реакція відбувається дуже повільно, а водний шар у водовідділювачі відсутній. Визначено, що конверсія вільних жирних кислот понад 90 % досягається за температури реакції понад 105 °C. В інтервалі температури 105–125 °C вона знаходиться в межах 91,6–96,9%. Оптимальні умови естерифікації дистиляту вільних жирних кислот н-бутиловим спиртом, зокрема концентрація каталізатора $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль-дм⁻³, мольне співвідношення вільні жирні кислоти : н-бутанол – 1 : 2 і температура реакції 115–125 °C, забезпечують конверсію кислот дистиляту понад 95 %.

Ключові слова: естерифікація; естери; вільні жирні кислоти; н-бутанол; каталіз; сульфатна кислота.

FREE FATTY ACIDS DISTILLATE ESTERIFICATION WITH N-BUTYL ALCOHOL

Y. ROHOVYI, S. MELNYK

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

ABSTRACT Butyl esters of free fatty acids are widely used in various industries, particularly for lubricants, biofuels, perfume, pharmaceutical manufacture, etc. The influence of reaction temperature, catalyst content, and reagent ratio on esterification reaction between n-butyl alcohol and free fatty acids contained in the distillate of sunflower oil deodorization was studied. Sulfuric acid was used as a catalyst. Optimal values of the catalyst concentration, reagent ratio, and reaction temperature were determined to achieve maximum conversion of free fatty acids. The reaction progress was monitored by accumulating the water layer in the water separator and titrating the reaction products with an alkali solution, followed by calculating their acid number and free fatty acid conversion. The influence of the catalyst concentration on the reaction intensity was investigated. It was shown that the optimal catalyst concentration in the reaction mixture is $2.3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, ensuring a free fatty acids conversion of 97.1%. Increasing the catalyst concentration to $2.0 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹ does not enhance the reaction rate and free fatty acids conversion, on the contrary, it slightly reduces their conversion. At a molar ratio of free fatty acids to: n-butyl alcohol of 1: 2 and at a catalyst concentration of $2.0 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹, a free fatty acids conversion of 94.9% was achieved. The effect of temperature on esterification was also examined. It was established that below a temperature of 100 °C, the reaction proceeds very slowly, with no visible water layer formation in the water separator. A free fatty acids conversion of over 90% is achieved at a temperature exceeding 105 °C. The temperature range of 105–125 °C corresponds to conversion varied between 91.6% and 96.9%. The optimal conditions for esterification of the free fatty acids distillate with n-butyl alcohol were determined as follows: a catalyst concentration of $2.3 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, the molar ratio of free fatty acids to n-butanol of 1:2, and a reaction temperature of 115–125 °C, ensuring an free fatty acids conversion of over 95%.

Keywords: esterification; esters; free fatty acid distillate; n-butyl alcohol; catalysis; sulfuric acid.

Вступ

Естери вільних жирних кислот (ВЖК) і н-бутилового спирту (БС) застосовують у різних галузях промисловості, зокрема для виробництва біопалива, або ж добавок до біопалива, мастильних

матеріалів для двигунів та промислового обладнання; парфумерних і косметичних виробів, у фармацевтиці як емульгатори й ароматизатори, в харчовій промисловості тощо [1]. Завдяки вищій стабільності та кращим властивостям, ніж естери інших нижчих спиртів, вони є привабливою альтернативою зокрема

метиловим естерам, насамперед, за низьких температур. Бутилові естери менш полярні, тому вони повільніше гідролізуються вологою порівняно з метиловими або етиловими естерами. Завдяки довшому алкільному ланцюгу бутилові естери менш схильні до окиснення, що подовжує їх термін зберігання. Вищі температури менше впливають на розкладання бутилових естерів порівняно з метиловими та етиловими естерами (табл. 1).

Таблиця 1 – Порівняння фізико-хімічних параметрів метилових та бутилових естерів

Параметр	Метиліові естери	Бутилові естери
В'язкість	Нижча (2–4 сПз залежно від типу ВЖК)	Вища (2,4–6,8 сПз залежно від типу ВЖК)
Температура застигання	Вища (–5 °С до –15 °С залежно від типу ВЖК)	Нижча (–6 °С до –20 °С залежно від типу ВЖК)
Розчинність у вуглеводнях	Нижча	Вища
Стабільність	Нижча (швидше гідролізуються)	Вища (повільніше гідролізуються)
Змашувальні властивості	Низькі	Достатні

Естерифікація ВЖК *n*-бутиловим спиртом є оборотною реакцією, в якій поряд із утворенням естерів у реакційній суміші накопичується вода, яка впливає на хімічну рівновагу.

Застосування *n*-бутилового спирту для одержання біодизелю полегшує промивання синтезованого біопалива, дає змогу знизити температуру реакції, вести її без використання надлишкового тиску та організувати процес із постійним видаленням реакційної води як азеотропної суміші зі спиртом [2].

Основними технологічними параметрами реакції естерифікації ВЖК є концентрація каталізатора, співвідношення реагентів і температура.

Для інтенсифікації естерифікації використовують як гомогенні, так і гетерогенні каталізатори [3–15]. Популярності набувають каталізатори на основі іонів металів, зокрема таких, які містять у своєму складі суміш оксидів міді та цинку (CuO-ZnO) [16], індивідуальні оксиди цинку (ZnO), нікелю (NiO), заліза (FeO), міді (CuO) та кобальту (Co₃O₄ і Co₂O₃) [17], сульфат заліза (III) [18], сульфатований діоксид цирконію [19], хлорид олова (II) [20, 21], етаноат цинку [22], комплексний каталізатор із суміші оксидів металів (33 % CuO, 33 % Ag₂O та 33 % Al₂O₃) [23], сульфат олова (II) [24]. Додатковою перевагою використання таких каталізаторів, окрім можливості їх повторного використання та меншої корозійної агресивності до матеріалу устаткування, є зменшення, або й навіть відсутність, необхідності нейтралізації стоків, які утворюються в хімічному процесі.

Із практичної точки зору після перебігу гетерогенно-каталітичної реакції є можливість легко відділити каталізатор. Окрім цього, встановлено, що гетерогенні каталізатори, які мають мезопористу структуру, іонообмінні та полімерні каталізатори можуть бути застосовані до 10 разів зі збереженням задовільної конверсії жирних кислот [3, 16–17, 23].

Водночас, попри значні екологічні та практичні переваги, використання гетерогенних каталізаторів має ряд технологічних та економічних недоліків, зокрема таких як низька активність порівняно з гомогенними каталізаторами, дифузійні обмеження, які впливають на швидкість реакції, чутливість до забруднень та можливість отруєння каталізатора, обмежена універсальність та висока вартість.

На сьогодні в промисловості найпоширенішим є каталітичний спосіб одержання бутилових естерів жирних кислот із використанням концентрованої сульфатної кислоти або матеріалів, функціоналізованих сульфогрупами [14]. Сульфатна кислота є відносно недорогим гомогенним каталізатором і характеризується високою активністю за низької температури реакції, що забезпечує високу конверсію карбонової кислоти та спрощує технологічний процес.

Температура також є важливим чинником впливу на перебіг і швидкість реакції естерифікації [15]. Під час одержання естерів ВЖК за надто високої температури (понад 150 °С), окрім збільшення витрат на енергоносії, можливий їх гідроліз, або ж утворення значної кількості побічних продуктів. Оптимальна температура реакції також залежить від типу каталізатора та встановлюється експериментально.

Не менш важливим чинником впливу на технологічний процес є співвідношення реагентів у реакційній суміші. За принципом Ле Шательє, надлишок одного з реагентів зміщує рівновагу в бік накопичення та збільшення виходу естерів [10]. Надлишок спирту потребує його відгонки з продуктів реакції та рекуперації, що збільшує затрати енергоносіїв на ці технологічні операції. Видалення води з реакційної суміші як азеотропної суміші зі спиртом також сприяє збільшенню конверсії ВЖК [9].

Мета роботи

Дослідити закономірності естерифікації *n*-бутиловим спиртом дистиляту ВЖК дезодорації соняшникової олії та визначити оптимальні технологічні параметри процесу.

Виклад основного матеріалу

Для дослідження закономірностей естерифікації було використано дистилят ВЖК з кислотним числом (КЧ) 124 мг КОН/г, отриманий безпосередньо в процесі дезодорації олії соняшникової на виробничому підрозділі «ЛЖК». Кислотне число дистиляту вільних жирних кислот

(ДВЖК) використовували для розрахунку мольного співвідношення реагентів. *n*-Бутиловий спирт марки А із вмістом основної речовини 99,9 % було придбано у ТзОВ «Сфера Сім» (номер партії 799-133 від 03.2024). Сульфатну кислоту із вмістом основної речовини 96 % було придбано в ТД «ДЕН ХІМ» (номер партії 196 від 25.09.2024). Сульфатну кислоту (каталізатор) використовували у вигляді водного розчину з вмістом кислоти 25 мас. %.

Лабораторна установка складалась із колбонагрівача з регулятором температури, круглодонної колби, водовідділювача (пастки Діна-Старка) та зворотного холодильника.

Дослідження проводили за змінних температури, концентрації каталізатора та мольного співвідношення реагентів. Для зміщення рівноваги реакції в бік утворення цільових продуктів, утворену воду відганяли з реакційної суміші з фіксацією її кількості у водовідділювачі через певні проміжки часу. Завершення реакції характеризувалось відсутністю зміни кількості накопиченої в ньому реакційної води.

Перед початком реакції та по її завершенню визначали кислотне число реакційної суміші та розраховували конверсію ВЖК за формулою:

$$K = \frac{KЧ_0 \cdot m_0 - KЧ \cdot m}{KЧ_0 \cdot m_0} \cdot 100\%,$$

де $KЧ_0$ і $KЧ$ – початкове кислотне число суміші реагентів і продуктів реакції, відповідно, мг КОН/г; m_0 і m – загальна маса реагентів і продуктів реакції, г.

Динаміка накопичення водного шару у водовідділювачі за різного співвідношення реагентів наведена на рис. 1. Мольне співвідношення ВЖК : БС змінювали від 1 : 1 до 1 : 5. Вміст каталізатора в реакційній суміші становив $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³, а температура реакції – 120 °С.

За еквімолярного співвідношення реагентів із врахуванням, що частина *n*-бутилового спирту відганяється з реакційної суміші, жирні кислоти реагують лише на 75,2 % й у водовідділювачі накопичується найменша кількість водного шару (рис. 1 і 2).

Зі збільшенням мольного надлишку спирту понад 1,5 рази конверсія ВЖК перевищує 90 %, а її найбільше значення 94,9–95,2 % досягається за мольного співвідношення ВЖК : БС – 1 : (2–2,5). Подальше збільшення надлишку спирту сприяє меншій кількості відігнаної реакційної води та на 1,2–2,2 % нижчому значенню конверсії ВЖК (рис. 1 і 2).

Таким чином, найефективніше молярне співвідношення ВЖК : БС за якого за 20–30 хв реакції досягається конверсія ВЖК 94,9 % становить 1 : 2.

За відсутності каталізатора реакція між вільними жирними кислотами і *n*-бутиловим спиртом відбувається дуже повільно з досягненням за 120 хв конверсії ВЖК 41 %.

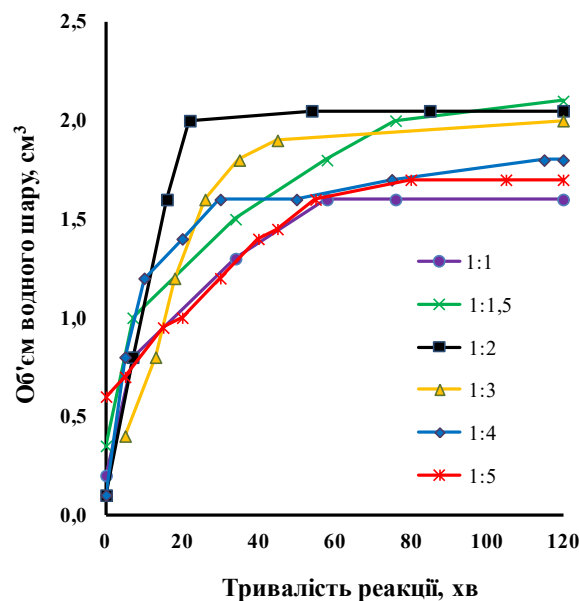


Рис. 1 – Вплив мольного співвідношення ВЖК : БС на динаміку реакції естерифікації.
Концентрація каталізатора – $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³.
Температура реакції – 120 °С

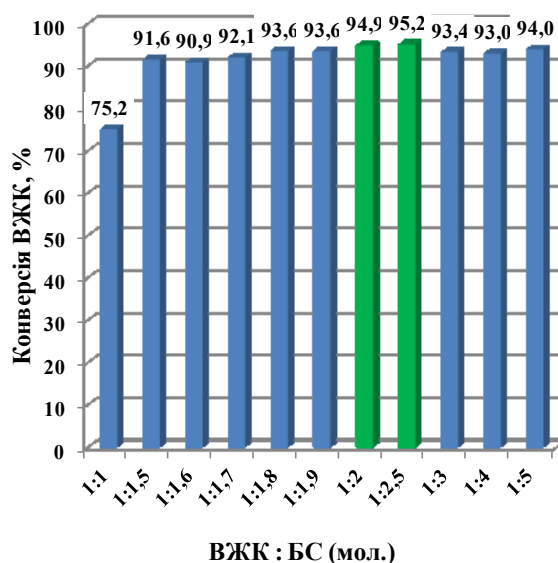


Рис. 2 – Вплив мольного співвідношення ВЖК : БС на конверсію ВЖК. $C_{кат} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³.
Температура реакції – 120 °С

Введення до реакційного середовища сульфатної кислоти в кількості $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ забезпечує дуже хорошу динаміку реакції та супроводжується досягненням конверсії ВЖК – 97,1 % за час реакції 60 хв. Збільшення концентрації каталізатора до $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³ практично не впливає на подальше збільшення швидкості реакції, а конверсія ВЖК при цьому лінійно знижується на 0,4–1,9 % (рис. 3 і 4).

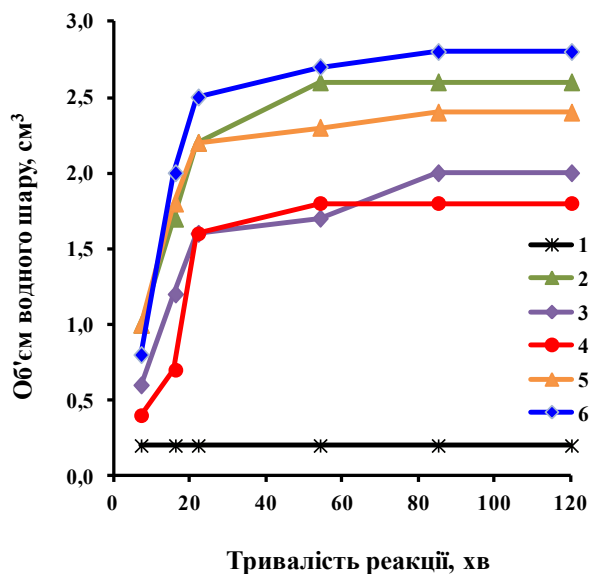


Рис. 3 – Вплив концентрації каталізатора на динаміку реакції естерифікації ВЖК. Час реакції – 120 хв. Температура реакції – 120 °С. $C_{кат} \cdot 10^3$ (моль/дм³): 1 – 0; 2 – 2,3; 3 – 4,6; 4 – 6,8; 5 – 14,6; 6 – 20,4

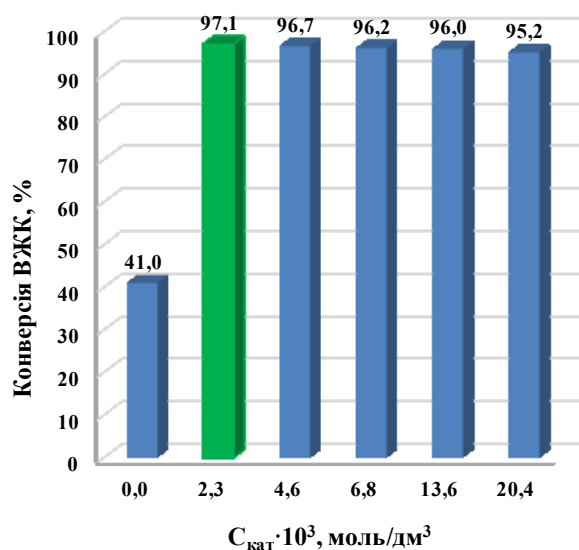


Рис. 4 – Вплив концентрації каталізатора на конверсію вільних жирних кислот. ВЖК : БС – 1 : 2 (мол.).

Час реакції – 120 хв. Температура реакції – 120 °С

Відповідно, оптимальна концентрація каталізатора в реакційній суміші, яка забезпечує конверсію ВЖК 97,1 % становить $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Закономірно, що до досягнення температури 100 °С в реакційному середовищі за відсутності кипіння та випаровування води реакція відбувається дуже повільно і без накопичення водного шару у водовідділювачі, а конверсія ВЖК за 120 хв реакції досягає лише 18,2–22,5 %. Накопичення водного шару у водовідділювачі розпочинається при досягненні

температури реакційної суміші 105 °С, а за температури 100–120 °С конверсія ВЖК становить 91,6–96,9 % (рис. 5 і 6).

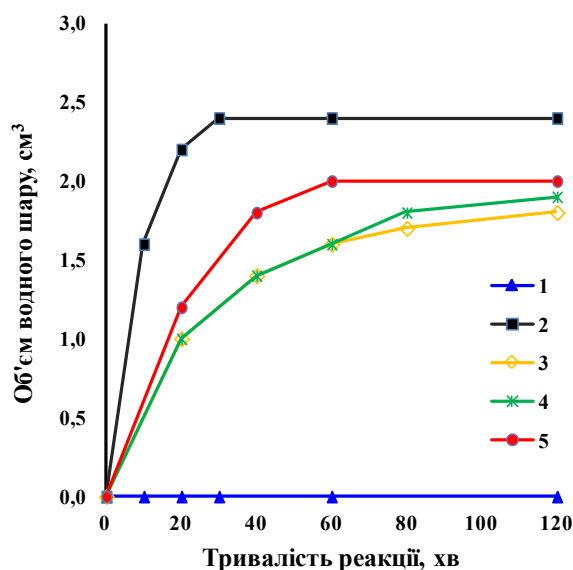


Рис. 5 – Вплив температури на динаміку реакції естерифікації вільних жирних кислот. ВЖК : БС – 1 : 2 (мол.) $C_{кат} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Температура (°С): 1 – 100; 2 – 105; 3 – 115; 4 – 120; 5 – 125

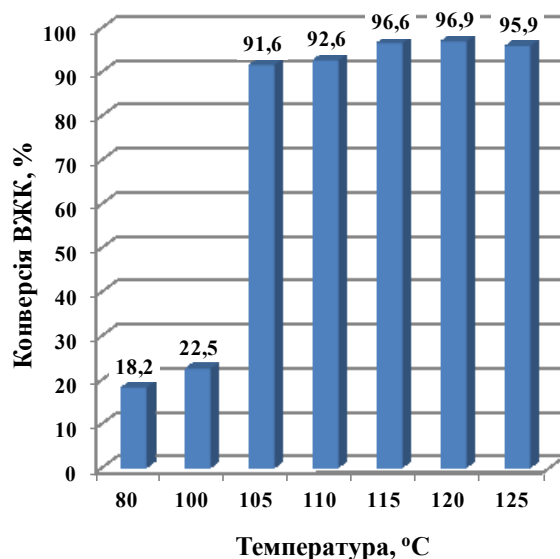


Рис. 6 – Залежність конверсії ВЖК від температури. ВЖК : БС – 1 : 2 (мол.). $C_{кат} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Обговорення результатів

Результати дослідження динаміки накопичення водного шару у водовідділювачі за різного співвідношення реагентів показують, що за їх еквімолярної кількості конверсія ВЖК становить лише 75,2 % (рис. 2). Такий ефект можна пояснити недостатньою кількістю спирту в реакційній суміші

для зміщення рівноваги в бік накопичення і збільшення виходу естерів. Частина *n*-бутилового спирту вилучається за межі реактора і не бере участі в хімічному перетворенні. Відповідно, для забезпечення високої конверсії ВЖК у нестационарних умовах потрібен певний надлишок *n*-бутилового спирту в реакторі. За умов реакції цей мольний надлишок повинен становити не менше 50 %. Коливання конверсії ВЖК в межах 91,6–95,2 % (рис. 2) за співвідношення ВЖК : БС – 1 : (1,5–5) можна пояснити масообмінними процесами як у реакторі, так і у водовідділювачі, насамперед умовами відведення води та її розподілом у водному й органічному шарі водовідділювача внаслідок незначної взаємної розчинності води і *n*-бутилового спирту, що помітно з максимального об'єму водного шару у водовідділювачі (рис. 1). Незначне зменшення конверсії ВЖК за 3–5 разового мольного надлишку спирту, очевидно, й зумовлено тим, що в такій його значній кількості розчиняється більше води в реакційній суміші, що, впливає на рівновагу та хоч і незначно, але зменшує конверсію ВЖК.

Незважаючи на те, що динаміка накопичення води у водовідділювачі під час реакції естерифікації ВЖК, які містяться в дистилаті дезодорації соняшникової олії, з *n*-бутиловим спиртом суттєво залежить від присутності каталізатора (рис. 3), за 120 хв некаталітичного хімічного перетворення реагентів за температури 120 °С було досягнуто конверсії ВЖК 41,0 % (рис. 4). Це вказує на досить високу реакційну здатність вільних жирних кислот дистилату. Використання як каталізатора сульфатної кислоти у вигляді 25 %-го водного розчину значною мірою запобігає сульфуванню ненасичених зв'язків вуглецевих ланцюгів кислот та сприяє вищій концентрації іонів H^+ у реакційній суміші внаслідок вищого ступеня дисоціації H_2SO_4 . Відповідно, вже за концентрації сульфатної кислоти $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ накопичення водного шару у водовідділювачі припиняється за 60 хв реакції, що фактично свідчить про її завершення (рис. 3). За цих умов за 120 хв реакції зафіксовано найвище з усіх визначених значення конверсії ВЖК, яке становить 97,1 % (рис. 4). Причинами незначного зменшення ступеня перетворення вільних жирних кислот зі збільшенням концентрації каталізатора можуть бути витрата частини реагентів на побічні реакції, або, більшою мірою, вплив збільшення кількості внесеної з каталізатором на початку реакції води.

Температура реакційного середовища має вирішальне значення для ефективності процесу естерифікації внаслідок створення умов кипіння реакційної суміші та вилучення з неї утвореної під час реакції води. Навіть за температури реакційного середовища 100 °С, яка є вищою за температуру кипіння азеотропної суміші вода–*n*-бутанол, реакція відбувається дуже повільно: накопичення водного шару у водовідділювачі не спостерігається, а за 120 хв конверсія ВЖК становить лише 22,5 % (рис. 5).

Підвищення температури реакційного середовища до 115 °С дає змогу завершити реакцію практично за 40 хв із конверсією 96,6 %, а за температури 120 °С – за 60 хв із конверсією 96,9 % (рис. 6).

Висновки

Отже, на конверсію ВЖК у реакції з *n*-бутиловим спиртом суттєвий вплив мають умови процесу естерифікації, зокрема температура, мольне співвідношення реагентів та концентрація каталізатора. Як показали результати дослідження – існує певний інтервал цих параметрів, зокрема температура реакції 115–120 °С, мольне співвідношення ВЖК : БС – 1 : (2–2,5) та концентрація каталізатора $(2,3–4,6) \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³, які забезпечують практично повне перетворення вільних жирних кислот (конверсія ВЖК – 95,2–97,1 %) і, відповідно, мінімальні економічні затрати на процес естерифікації.

Список літератури

1. Зубенко С. О., Патриляк Л. К. Способи одержання бутилових естерів жирних кислот: сьогодення та перспективи. *Каталіз та нафтохімія*. 2020. № 29. С. 11–23. doi: 10.15407/kataliz2020.29.011.
2. Безденежних Л. А., Перфілова Н. О., Мартинова Т. В., Сокур М. І. Одержання біопалива на основі соапстоку. *Екологічна безпека*. 2014. № 1(17). С. 98–102.
3. Zhou X., He P., Zhang C. Codoped Phosphotungstate as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of *n*-Butyl Oleate. *ACS Omega*. 2020. № 5. P. 11529–11534. doi: 10.1021/acsomega.0c00693.
4. Cardoso A. L., Neves S. C. G., Da Silva M. J. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by $SnCl_2$: A Kinetic Investigation. *Energies*. 2008. № 1. P. 79–92. doi: 10.3390/en1020079.
5. Jiang Y., Lu J., Sun K., Ma L., Ding J. Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. *Energy Convers. Manag.* 2013. № 76. P. 980–985. doi: 10.1016/j.enconman.2013.08.011.
6. Al-Sakkari E. G., Abdeldayem O. M., El-Sheltawy S. T., Abadir M. F., Soliman A., Rene E. R., Ismail I. Esterification of high FFA content waste cooking oil through different techniques including the utilization of cement kiln dust as a heterogeneous catalyst: A comparative study. *Fuel*. 2020. № 279. P. 118519. doi: 10.1016/j.fuel.2020.118519.
7. Esan A. O., Smith S. M., Ganesan S. Dimethyl carbonate assisted catalytic esterification of palm fatty acid distillate using catalyst derived from spent bleaching clay. *J. Clean. Prod.* 2022. № 337. P. 130574. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.130574.
8. Ganesan S., Nadarajah S., Chee X. Y., Khairuddean M., Teh G. B. Esterification of free fatty acids using ammonium ferric sulphate-calcium silicate as a heterogeneous catalyst. *Renew. Energy*. 2020. № 153. P. 1406–1417. doi: 10.1016/j.renene.2020.02.094.
9. Remya S., Jolly V. A., Ragi V., George E. K., Rani J. Esterification of free fatty acids in non-edible oils using partially sulfonated polystyrene for biodiesel feedstock. *Ind.*

- Crop. Prod.* 2017. № 95. P. 66–74. doi: 10.1016/j.indcrop.2016.09.060.
10. Gan S., Ng H. K., Chan P. H., Leong F. L. Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. *Fuel Process. Technol.* 2012. № 102. P. 67–72. doi: 10.1016/j.fuproc.2012.04.038.
 11. Gan S., Ng H. K., Ooi C. W., Motala N. O., Ismail M. A. F. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. *Bioresour. Technol.* 2010. № 101. P. 7338–7343. doi:10.1016/j.biortech.2010.04.028.
 12. Yu S., Wu S. Li L., Ge X. Upgrading bio-oil from waste cooking oil by esterification using $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ as catalyst. *Fuel*. 2020. № 276. P. 118019. doi: 10.1016/j.fuel.2020.118019.
 13. Kvang T.-L., Yung K.-F. One-step production of biodiesel through simultaneous esterification and transesterification from highly acidic unrefined feedstock over efficient and recyclable ZnO nanostar catalyst. *Renew. Energy*. 2016. № 90. P. 450–457. doi: 10.1016/j.renene.2016.01.028.
 14. Gan M., Pan D., Ma L., Yue E., Hong J. The Kinetics of the Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil Using $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$. *Chin. J. Chem. Eng.* 2009. № 17(1). P. 83–87. doi: 10.1016/S1004-9541(09)60037-9.
 15. Gaurav A., Dumas S., Mai C. T. Q., Ng F. T. T. A kinetic model for a single step biodiesel production from a high free fatty acid (FFA) biodiesel feedstock over a solid heteropolyacid catalyst. *Green Energy Environ.* 2019. № 4. P. 328–341. doi: 10.1016/j.gee.2019.03.004.
 16. Soltani S., Rashid U., Nehdi I. A., Al-Resayes S. I. Esterification of Palm Fatty Acid Distillate Using a Sulfonated Mesoporous CuO-ZnO Mixed Metal Oxide Catalyst. *Chem. Eng. Technol.* 2017. № 40 (10). P. 1931–1939. doi: 10.1002/ceat.201700138.
 17. Мельник С. Р., Старчевський Р. О., Мельник Ю. Р., Оржеховська О. Е., Магоровська Г. Я. Кінетичні та технологічні аспекти одержання бутилолеату в присутності оксидів металів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* 2020. № 4(6). С. 114–121. doi: 10.20998/2413-4295.2020.04.17.
 18. Martins F. P., Rodrigues F. A., Silva M. J. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Catalyzed Levulinic Acid Esterification: Production of Fuel Bioadditives. *Energies*. 2018. № 11(5). P. 1263. doi: 10.3390/en11051263.
 19. Satyarthi J. K., Srinivas D., Ratnasamy P. Influence of Surface Hydrophobicity on the Esterification of Fatty Acids over Solid Catalysts. *Energy Fuels*. 2010. № 24. P. 2154–2161. doi: 10.1021/ef1001452.
 20. Cardoso A. L., Neves S. C. G., Da Silva M. J. Kinetic Study of Alcoholysis of the Fatty Acids Catalyzed by Tin Chloride(II): An Alternative Catalyst for Biodiesel Production. *Energy Fuels*. 2009. № 23. P. 1718–1722. doi: 10.1021/ef800639h.
 21. Marcio J. da S., Abiney L. C., Natalino R. Bioenergy II: Tin Catalysed Esterification of Free Fatty Acids. *Int. J. Chem. React. Eng.* 2010. № 8. A12. doi: 10.2202/1542-6580.1930.
 22. Aafaqi R., Mohamed A. R., Bhatia S. Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2004. № 79 (10). P. 1127–1134. doi: 10.1002/jctb.1102.
 23. Krause F., Maruyama S., Wypych F. A preliminary investigation concerning metal oxides as catalysts for esterification of lauric acid with isopropanol. *Chem. Chem. Technol.* 2018. № 12 (2). P. 158–166. doi: 10.23939/chcht12.02.158.
 24. Pereira C. O., Portiño M., Henriques C. A., Zotin F. SnSO_4 as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2014. № 25 (12). P. 2409–2416. doi: 10.5935/0103-5053.20140267.

References (transliterated)

1. Zubenko S. O., Patryliak L. K. Methods of fatty acid butyl esters synthesis: present and prospects. *Catalysis and Petrochemistry*, 2020, Vol. 29, pp. 11–23, doi:10.15407/kataliz2020.29.011.
2. Bezdieniezhnykh L. A., Perfilova N. O., Martynova T. V., Sokur M. I. Production of biofuel based on soapstock. *Environmental Safety*, 2014, Vol. 1, no. 17, pp. 98–102.
3. Zhou X., He P., Zhang C. Codoped Phosphotungstate as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of n-Butyl Oleate. *ACS Omega*, 2020, Vol. 5, pp. 11529–11534, doi: 10.1021/acsomega.0c00693.
4. Cardoso A. L., Neves S. C. G., Da Silva M. J. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl_2 : A Kinetic Investigation. *Energies*, 2008, Vol. 1, pp. 79–92, doi: 10.3390/en1020079.
5. Jiang Y., Lu J., Sun K., Ma L., Ding J. Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. *Energy Convers. Manag.*, 2013, Vol. 76, pp. 980–985, doi: 10.1016/j.enconman.2013.08.011.
6. Al-Sakkari E. G., Abdeldayem O. M., El-Sheltawy S. T., Abadir M. F., Soliman A., Rene E. R., Ismail I. Esterification of high FFA content waste cooking oil through different techniques including the utilization of cement kiln dust as a heterogeneous catalyst: a comparative study. *Fuel*, 2020, Vol. 279, pp. 118519, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118519.
7. Esan A. O., Smith S. M., Ganesan S. Dimethyl carbonate assisted catalytic esterification of palm fatty acid distillate using catalyst derived from spent bleaching clay. *J. Clean. Prod.*, 2022, Vol. 337, pp. 130574, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.130574.
8. Ganesan S., Nadarajah S., Chee X. Y., Khairuddean M., Teh G. B. Esterification of free fatty acids using ammonium ferric sulphate-calcium silicate as a heterogeneous catalyst. *Renew. Energy*, 2020, Vol. 153, pp. 1406–1417, doi: 10.1016/j.renene.2020.02.094.
9. Remya S., Jolly V. A., Ragi V., George E. K., Rani J. Esterification of free fatty acids in non-edible oils using partially sulfonated polystyrene for biodiesel feedstock. *Ind. Crop. Prod.*, 2017, Vol. 95, pp. 66–74, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.09.060.
10. Gan S., Ng H. K., Chan P. H., Leong F. L. Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. *Fuel Process. Technol.*, 2012, Vol. 102, pp. 67–72, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.04.038.
11. Gan S., Ng H. K., Ooi C. W., Motala N. O., Ismail M. A. F. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. *Bioresour. Technol.*, 2010, Vol. 101, pp. 7338–7343, doi:10.1016/j.biortech.2010.04.028.
12. Yu S., Wu S. Li L., Ge X. Upgrading bio-oil from waste cooking oil by esterification using $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ as catalyst. *Fuel*, 2020, Vol. 276, pp. 118019, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118019.
13. Kvang T.-L., Yung K.-F. One-step production of biodiesel through simultaneous esterification and transesterification from highly acidic unrefined feedstock over efficient and

- recyclable ZnO nanostar catalyst. *Renew. Energy*, 2016, Vol. 90, pp. 450–457, doi: 10.1016/j.renene.2016.01.028.
14. Gan M., Pan D., Ma L., Yue E., Hong J. The kinetics of the esterification of free fatty acids in waste cooking oil using $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2009, Vol. 17, no. 1, pp. 83–87, doi: 10.1016/S1004-9541(09)60037-9.
15. Gaurav A., Dumas S., Mai C. T. Q., Ng F. T. T. A kinetic model for a single step biodiesel production from a high free fatty acid (FFA) biodiesel feedstock over a solid heteropolyacid catalyst. *Green Energy Environ.*, 2019, Vol. 4, pp. 328–341, doi: 10.1016/j.gee.2019.03.004.
16. Soltani S., Rashid U., Nehdi I. A., Al-Resayes S. I. Esterification of Palm Fatty Acid Distillate Using a Sulfonated Mesoporous CuO-ZnO Mixed Metal Oxide Catalyst. *Chem. Eng. Technol.*, 2017, Vol. 40, no. 10, pp. 1931–1939, doi:10.1002/ceat.201700138.
17. Melnyk S. R., Starchevskiy R. O., Melnyk Yu. R., Orzhekhovska O. E., Mahorivska H. Ya. Transesterification of triglycerides by ethanol in the presence of metal oxides. *Bulletin of the National Technical University "KhPI" Series: New Solutions in Modern Technologies*, 2020, Vol. 4, no. 6, pp. 114–121, doi: 10.20998/2413-4295.2020.04.17.
18. Martins F. P., Rodrigues F. A., Silva M. J. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Catalyzed Levulinic Acid Esterification: Production of Fuel Bioadditives. *Energies*, 2018, Vol. 11, no. 5, p. 1263, doi:10.3390/en11051263.
19. Satyarthi J. K., Srinivas D., Ratnasamy P. Influence of Surface Hydrophobicity on the Esterification of Fatty Acids over Solid Catalysts. *Energy Fuels*, 2010, Vol. 24, pp. 2154–2161, doi:10.1021/ef1001452.
20. Cardoso A. L., Neves S. C. G., Da Silva M. J. Kinetic Study of Alcoholysis of the Fatty Acids Catalyzed by Tin Chloride(II): An Alternative Catalyst for Biodiesel Production. *Energy Fuels*, 2009, Vol. 23, pp. 1718–1722, doi:10.1021/ef800639h.
21. Marcio J. da S., Abiney L. C., Natalino R. Bioenergy II: Tin Catalysed Esterification of Free Fatty Acids. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2010, Vol. 8, A12, doi:10.2202/1542-6580.1930.
22. Aafaqi R., Mohamed A. R., Bhatia S. Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2004, Vol. 79, no. 10, pp. 1127–1134, doi:10.1002/jctb.1102.
23. Krause F., Maruyama S., Wypych F. A preliminary investigation concerning metal oxides as catalysts for esterification of lauric acid with isopropanol. *Chem. Chem. Technol.*, 2018, Vol. 12, no. 2, pp. 158–166, doi: 10.23939/chcht12.02.158.
24. Pereira C. O., Portiño M., Henriques C. A., Zotin F. SnSO_4 as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2014, Vol. 25, no. 12, pp. 2409–2416, doi: 10.5935/0103-5053.20140267.

Відомості про авторів (About authors)

Роговий Юрій Олексійович – аспірант, Національний університет «Львівська політехніка», кафедра технології органічних продуктів; м. Львів, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-8340-4567>, e-mail: yurii.o.rohovyi@lpnu.ua.

Yurii Rohovyi – PhD Student, Department of Organic Products Technology, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-8340-4567>, e-mail: yurii.o.rohovyi@lpnu.ua

Мельник Степан Романович – доктор технічних наук, професор, кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0629-9723>, e-mail: stepan.r.melnyk@lpnu.ua.

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

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Роговий Ю. О., Мельник С. Р. Естерифікація дистилату вільних жирних кислот н-бутиловим спиртом. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2025. № 2 (24). С. 84–90. doi:10.20998/2413-4295.2025.02.12.

Please cite this article as:

Rohovyi Y., Melnyk S. Free fatty acids distillate esterification with n-butyl alcohol. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2025, no. 2(24), pp. 84–90, doi:10.20998/2413-4295.2025.02.12.

Надійшла (received) 01.05.2025
Прийнята (accepted) 02.06.2025