

Мельник Ю.Р., Маласняк Р.М., Мельник С.Р., Магорівська Г.Я.

ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТРИГЛІЦЕРИДІВ НА ЦЕОЛІТАХ, МОДИФІКОВАНИХ ІОНАМИ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ

Досліджено закономірності трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії метанолом та етанолом у присутності гетерогенних каталізаторів – цеолітів NaX та CaA, модифікованих іонами Ni^{2+} , Zn^{2+} та Sn^{2+} . Встановлено, що модифікування NaX-цеоліту іонами двовалентних металів зменшує його активність у реакції трансестерифікації метанолом, що зумовлює як зниження конверсії тригліцеридів, що досягається за 60 та 150 хв., так і зменшення початкової швидкості реакції трансестерифікації. Модифікування NaX-цеоліту іонами Sn^{2+} забезпечує результат, близький до отриманого на немодифікованому цеоліті. Використання модифікованого CaA-цеоліту в реакції трансестерифікації тригліцеридів метанолом та модифікованих NaX- і CaA-цеолітів при трансестерифікації етанолом дає змогу підвищити початкову швидкість реакції трансестерифікації в 1,03–1,53 (метаноліз, CaA), 1,92–2,10 і 2,39–3,80 (етаноліз, NaX і CaA, відповідно) разів. Використання модифікованого іонами металів CaA-цеоліту забезпечує конверсію тригліцеридів у реакції їх трансестерифікації метанолом (Zn^{2+} та Sn^{2+}) та етанолом (Ni^{2+} , Zn^{2+} та Sn^{2+}) понад 95 %, а модифікування вказаного цеоліту іонами Sn^{2+} за 150 хв. дає змогу досягнути практично повного перетворення тригліцеридів як в реакції метанолізу, так і етанолізу тригліцеридів. Встановлено, що існує чітка кореляція між початковою швидкістю реакції трансестерифікації та ступенем перетворення тригліцеридів при їх взаємодії як із метанолом, так і з етанолом. Висловлене припущення, що підвищення каталітичної активності модифікованих цеолітів пов'язане з включенням іонів двовалентних металів до їх складу. Встановлено, що модифікування цеолітів доцільне за умови їхньої відносно низької активності (CaA) і набагато менш ефективно при модифікуванні цеолітів із високою активністю (NaX) в реакції трансестерифікації.

***Ключові слова:** трансестерифікація, аліфатичні спирти, кінетика, швидкість реакції, цеоліти, іони двовалентних металів.*

Вступ. Естери вищих жирних кислот одержують естерифікацією відповідних кислот або трансестерифікацією тригліцеридів рослинних олій чи тваринних жирів. У реакції трансестерифікації найчастіше використовують гомогенні основні каталізатори, які висувають жорсткі вимоги до вмісту в сировині води та вільних жирних кислот [1].

Постановка проблеми. Гетерогенні кислотні або основні каталізатори, які виявляють дещо нижчу активність у реакції трансестерифікації, позбавлені вказаного недоліку, тому можуть бути застосовані для трансестерифікації сировини з відносно високим вмістом води і вільних жирних кислот, наприклад нерафінованої олії [2]. Важливою перевагою гетерогенних каталізаторів також є можливість їх повторного використання [3]. Тому пошук ефективних гетерогенних каталізаторів трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У роботі [4] наведені результати дослідження трансестерифікацію олії мильного горіха метанолом у присутності основного гетерогенного каталізатора отриманого із залишків, зібраних із промислових котлів для спалювання вугілля. Вказаний каталізатор містить 1,7 мас. % магнію і 3,1 мас. % кальцію. Авторами досліджено вплив вмісту каталізатора в реакційній суміші, температури та мольного співвідношення реагентів. Показано, що за температури 333 К, вмісту каталізатора 3,5 мас. % і мольного співвідношення тригліцериди : метанол – 1 : 15 вихід метилових естерів за 3 год. реакції досягає 89 %.

Трансестерифікація тригліцеридів пальмової, ріпакової, арахісової, кокосової та касторової олії в присутності кристалічного карбонату магнію досліджена за вмісту каталізатора від 0,5 до 3,0 мас. %, мольного співвідношення тригліцериди : метанол – 1 : (3–15), температури 313–353 К. [5]. Авторами показано, що оптимальне значення мольного співвідношення реагентів істотно залежить від походження олії та становить від 1 : 5 до 1 : 12. Максимальний вихід метилових естерів вищих жирних кислот за оптимальних умов становить 90–95 % залежно від виду олії. Встановлено, що кристалічний карбонат магнію зберігає свою активність навіть після семиразового використання.

Як основні гетерогенні каталізатори трансестерифікації тригліцеридів запропоновано використовувати ряд нанесених каталізаторів. Зокрема, в роботі [6] наведені результати дослідження γ - Al_2O_3 із нанесеним лужним каталізатором – NaOH, LiOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , частка якого становила 10 мас. %. Авторами встановлено, що за вмісту каталізатора 3 мас. %, мольного співвідношення тригліцериди : метанол 1 : 6 і температури 333 К за 9 год. реакції максимальний вихід метилових естерів вищих жирних кислот у присутності оптимального каталізатора, який містить нанесений KOH, досягає 82,3 %. Збільшення мольного надлишку спирту до 12 : 1 дає змогу підвищити вихід естерів до 89,4 %. Показано, що подальше підвищення мольного надлишку спирту до 15 : 1 істотно ускладнює відділення гліцерину.

Часто як сировину для приготування каталізатора пропонують використовувати відходи. Зокрема, в роботі [7] для отримання гетерогенного основного каталізатора запропоновано використовувати мушлі гребінця. Внаслідок їх обробки і прожарювання за температури 1000 °С авторами отриманий каталізатор, що містить близько 97,5 мас. % оксиду кальцію. При трансестерифікації пальмової олії метанолом у присутності цього каталізатора за температури 333–343 К, вмісту каталізатора 8–12 мас. % і мольного співвідношення тригліцериди : метанол 1 : (6–12) конверсія тригліцеридів перевищує 95,4 %.

Для спрощення виділення з реакційної суміші запропоновано надати гетерогенному каталізатору магнітних властивостей [8]. З цією метою авторами використано як носій Fe₃O₄ із нанесеним оксидом кальцію, промтованим гідроксидом або карбонатом натрію. Мольне співвідношення Ca²⁺ : Fe₃O₄ у складі каталізатора становить 7 : 1. Показано, що для нанесення краще використовувати гідроксид кальцію, а не його карбонат. Вказаний каталізатор за температури 343 К, мольного співвідношення тригліцериди : метанол 1 : 15, вмісту каталізатор 2 мас. % за 80 хв. забезпечує вихід метилових естерів близько 95 %. Отриманий нанесений каталізатор зберігає високу активність при п'ятиразовому застосуванні.

Застосування кислотних гетерогенних каталізаторів поряд із високим виходом метилових естерів вищих жирних кислот забезпечує вищу чистоту основного побічного продукту процесу – гліцерину. Зокрема, використання як каталізатора суміші оксидів алюмінію та цинку дає змогу отримати гліцерин чистотою понад 98 %, тоді як при використанні гомогенних основних каталізаторів чистота гліцерину як правило становить 80–85 % [9].

Як кислотні каталізатори також використовують нанесені каталізатори. Зокрема в роботі [10] досліджено трансестерифікацію соєвої олії метанолом у присутності співосаженного SO₄²⁻-ZnO і нанесеного SO₄²⁻/ZnO каталізаторів. Авторами встановлено, що за температури 338 К, мольного співвідношення тригліцериди : метанол 1 : 6 та вмісту каталізатора 4 мас. % за 4 год. реакції вихід метилових естерів вищих жирних кислот у присутності нанесеного каталізатора SO₄²⁻/ZnO досягає 75,5 %. Співосажений каталізатор виявляє дещо вищу активність – за таких самих умов у його присутності вихід естерів становить 80,2 %.

Отже, використання гетерогенних кислотних чи основних каталізаторів у реакції трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами є перспективним.

Мета. Метою є дослідження закономірностей трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії аліфатичними спиртами C₁–C₃ у присутності гетерогенних каталізаторів – цеолітів NaX та CaA, модифікованих іонами двовалентних металів (цинку, олова та нікелю).

Експериментальна частина. Для трансестерифікації використовували рафіновану соняшкову олію (ДСТУ 4492:2017), метанол (марки «хч») та етиловий ректифікований спирт (ДСТУ 4221:2003). Для зневоднення етанолу його витримували над прожареним сульфатом магнію. Кінцева концентрація води в спирті не перевищувала 0,5 об. %.

Як каталізатори використовували цеоліти NaX та CaA, модифіковані іонами двовалентних металів – нікелю, цинку та олова. Каталізатори отримували обробленням відповідних цеолітів водними розчинами сульфату нікелю або хлоридів цинку чи олова за температури 298 К протягом 6 год. при безперервному перемішуванні. Надалі цеоліти відділяли фільтруванням та висушували за температури 378 К до постійної маси.

Реакцію трансестерифікації здійснювали в тригорлій колбі, обладнаній зворотним холодильником. Реакційну масу перемішували магнітною мішалкою з частотою 400 об⁻¹. Вміст каталізатора становив 0,25 мас. %, мольне співвідношення тригліцериди соняшникової олії (у перерахунку на трилінолеат гліцерину) : спирт – 1 : 4,7. Реакцію метанолізу вели за температури 333 К, а етанолізу – за 348 К.

Концентрацію спирту в пробах, за якою розраховували конверсію спирту, а, відтак, і конверсію тригліцеридів, визначали хроматографічно за методикою, описаною в роботі [11]. Початкову швидкість реакції трансестерифікації розраховували за методикою, описаною в роботі [11].

Результати досліджень та їх обговорення. Досліджено закономірності трансестерифікації тригліцеридів метанолом та етанолом у присутності гетерогенних каталізаторів – цеолітів NaX і CaA, модифікованих іонами Ni²⁺, Zn²⁺, Sn²⁺.

Встановлено, що за умови каталізу дослідженими модифікованими цеолітами трансестерифікації тригліцеридів метанолом основна їх кількість зазнає суттєвого перетворення за перші 30–60 хв. реакції (рис. 1). Характерно, що конверсія тригліцеридів за вказаний період часу в присутності модифікованого іонами двовалентних металів цеоліту NaX є на 7,3–22,5 % нижчою, ніж за умови каталізу немодифікованим цеолітом NaX. Модифікування іонами Ni²⁺, Zn²⁺ та Sn²⁺ цеоліту CaA дає змогу досягнути за 60 хв. на 0,7, 6,2 та 8,2 % вищої конверсії тригліцеридів, ніж у присутності немодифікованого цеоліту CaA.

Подальше збільшення тривалості реакції до 150 хв. забезпечує збільшення конверсії тригліцеридів під час їх метанолізу на 8,1–9,1 % у присутності цеоліту NaX, модифікованого іонами двовалентних металів, та на 6,6–10,3 % у присутності модифікованого CaA-цеоліту (рис. 1). За умови каталізу цеолітом CaA, модифікованим усіма дослідженими іонами Ni²⁺, Zn²⁺ та Sn²⁺, за 150 хв. реакції конверсія тригліцеридів у їх реакції з метанолом перевищує 95 %. Водночас, лише модифікування іонами олова цеоліту NaX дає змогу досягнути за 150 хв. конверсії тригліцеридів понад 95 % (рис. 1).

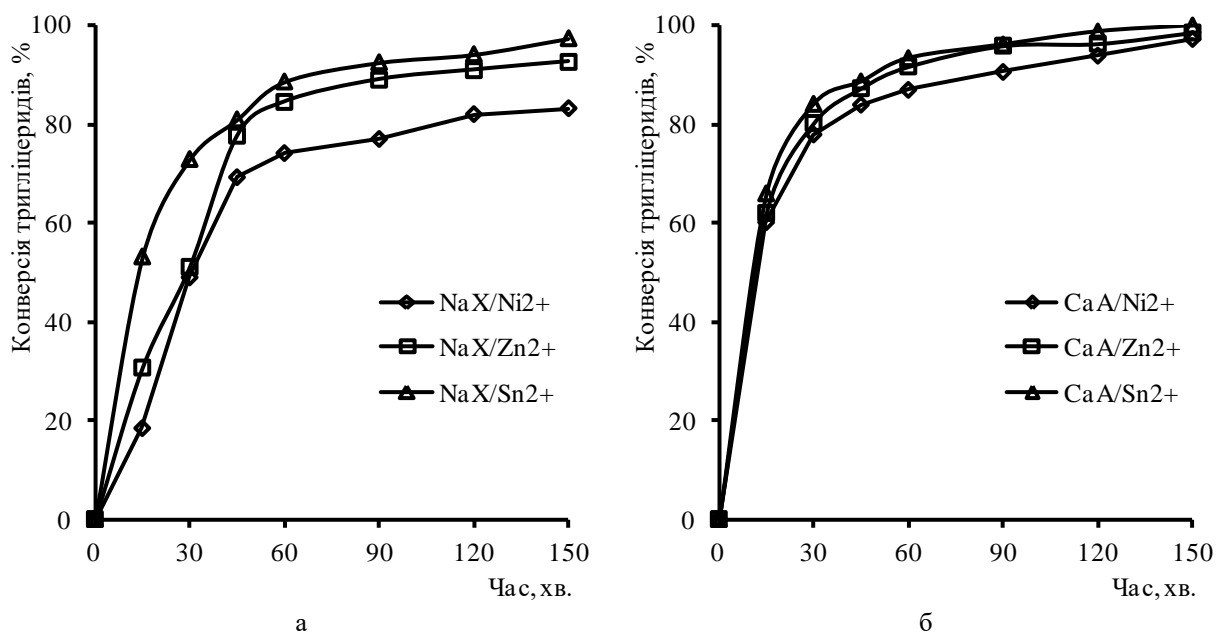


Рисунок 1 – Залежність конверсії тригліцеридів від часу під час їх трансестерифікації метанолом у присутності модифікованих іонами двовалентних металів цеолітів NaX (а) та CaA (б). Температура реакції – 333 К, мольне співвідношення тригліцериди : метанол – 1 : 4,7, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Встановлено, що модифікування цеоліту NaX іонами Ni²⁺ та Zn²⁺ знижує конверсію тригліцеридів під час їх трансестерифікації метанолом за 150 хв. на 4,7–14,4 % порівняно з каталізом немодифікованим цеолітом, а модифікування вказаного цеоліту іонами Sn²⁺ на конверсію практично не впливає. Разом із тим модифікування іонами двовалентних металів цеоліту CaA дає змогу підвищити конверсію тригліцеридів за 150 хв. на 12,4–15,5 % порівняно з каталізом немодифікованим цеолітом [11], а модифікування цеоліту іонами олова – забезпечити за 150 хв. повне перетворення тригліцеридів.

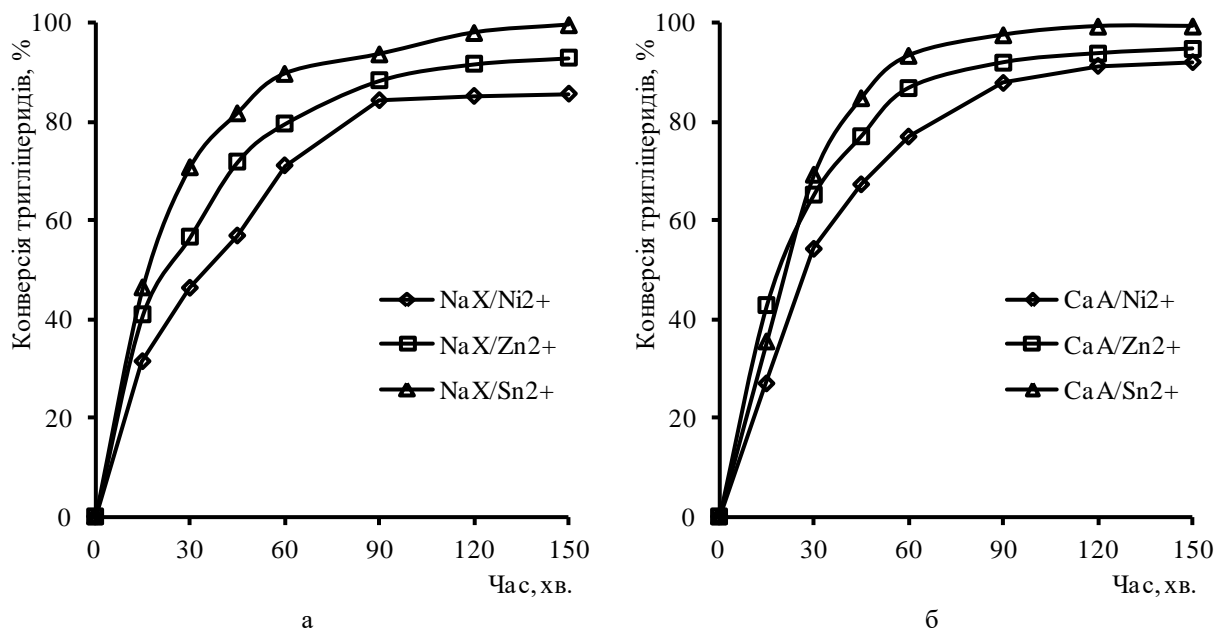


Рисунок 2 – Залежність конверсії тригліцеридів від часу під час їх трансестерифікації етанолом у присутності модифікованих іонами двовалентних металів цеолітів NaX (а) та CaA (б). Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення тригліцериди : метанол – 1 : 4,7, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Застосування модифікованих іонами двовалентних металів цеолітів як каталізаторів трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом дає змогу підвищити їх конверсію за 60 хв. у присутності модифікованого NaX-цеоліту на 11,6–40,7 %, а у присутності модифікованого CaA-цеоліту в 1,72–2,08 рази (рис. 2), порівняно з немодифікованими цеолітами [11].

Подальше збільшення тривалості реакції трансестерифікації до 150 хв. забезпечує практично повне перетворення тригліцеридів на етилові естери вищих жирних кислот у присутності цеолітів, модифікованих

іонами олова (рис. 2). Разом з тим, модифікування цеолітів іонами нікелю та цинку дає змогу досягнути за вказаний час конверсії тригліцеридів понад 90 %.

Модифікування цеолітів NaX та CaA іонами Ni²⁺, Zn²⁺ та Sn²⁺ істотно також впливає на початкову швидкість реакції трансестерифікації (табл. 1). Встановлено, що модифікування NaX-цеоліту вказаними іонами знижує початкову швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів метанолом в 1,60–2,67 рази порівняно з каталізом немодифікованим NaX-цеолітом, і лише після його модифікування іонами олова початкова швидкість реакції збільшується приблизно на 8 %.

Застосування модифікованого NaX-цеоліту як каталізатора тригліцеридів етанолом збільшує початкову швидкість реакції в 1,03–1,53 рази (табл. 1) порівняно із каталізом немодифікованим цеолітом.

Таблиця 1

Залежність конверсії тригліцеридів соняшникової олії та початкової швидкості реакції їх трансестерифікації метанолом та етанолом від виду каталізатора. Температура реакції – 333 К (метанол), 348 К (етанол), мольне співвідношення тригліцериди : спирт – 1 : 4,7, вміст каталізатора в реакційній суміші – 0,25 мас. %, тривалість реакції – 150 хв.

Каталізатор	Метанол		Етанол	
	Конверсія тригліцеридів, %	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, г · 10 ⁴ , моль/(л · с)	Конверсія тригліцеридів, %	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, г · 10 ⁴ , моль/(л · с)
NaX	97,2	4,7	72,7	2,7
NaX/Ni ²⁺	83,2	1,8	85,7	2,8
NaX/Zn ²⁺	92,6	2,9	92,9	3,6
NaX/Sn ²⁺	97,4	5,1	99,5	4,1
CaA	86,5	3,0	44,7	1,0
CaA/Ni ²⁺	97,3	5,8	92,0	2,4
CaA/Zn ²⁺	98,6	5,9	94,7	3,8
CaA/Sn ²⁺	100,0	6,3	99,2	3,1

Модифікування CaA-цеоліту іонами двовалентних металів дає змогу підвищити початкову швидкість трансестерифікації тригліцеридів метанолом у 1,92–2,10 разів і етанолом у 2,39–3,80 разів порівняно із реакцією у присутності немодифікованих цеолітів.

Співставлення одержаних результатів із закономірностями впливу катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів [12] на трансестерифікацію тригліцеридів аліфатичними спиртами дає змогу зробити припущення, що підвищення початкової швидкості реакції трансестерифікації та збільшення конверсії тригліцеридів, яка досягається за 150 хв., внаслідок модифікування досліджених цеолітів іонами пов'язані саме з присутністю вказаних іонів у складі цеоліту. Насамперед це характерно для CaA-цеоліту, для якого властива досить низька активність у реакції трансестерифікації тригліцеридів метанолом та етанолом. Разом з тим, немодифікований цеоліт NaX, який дає змогу досягнути високої початкової швидкості реакції трансестерифікації метанолом та етанолом та конверсії тригліцеридів за 150 хв. понад 95 % внаслідок модифікування іонами цинку та нікелю навіть дещо знижує свою активність, ймовірно за рахунок втрати частини основних центрів, які є більш активними каталізаторами реакції трансестерифікації.

Висновки.

1. Досліджено трансестерифікацію тригліцеридів метанолом та етанолом у присутності цеолітів NaX і CaA, модифікованих іонами двовалентних металів, та показано, що модифікування іонами олова дає змогу підвищити каталітичну активність цеолітів і за 150 хв. досягнути практично повної конверсії тригліцеридів при їх взаємодії з метанолом чи етанолом.

2. Показано, що використання модифікованих цеолітів як каталізаторів трансестерифікації тригліцеридів етанолом збільшує початкову швидкість реакції, що корелює з конверсією тригліцеридів, яка досягається за 150 хв., що дає змогу прогнозувати ефективність застосування вказаних каталізаторів.

3. Встановлено, що модифікування NaX-цеоліту іонами нікелю та цинку в реакції трансестерифікації тригліцеридів метанолом є неефективним, оскільки зумовлює зниження початкової швидкості реакції порівняно з немодифікованим цеолітом у 2,67 і 1,60 рази, відповідно, і зменшує конверсію тригліцеридів за 150 хв.

4. Встановлено, що модифікування цеолітів як каталізаторів реакції трансестерифікації доцільне за умови їхньої відносно низької активності (CaA) в реакції і набагато менш ефективне для цеолітів із високою активністю (NaX).

Література

1. Rashid, W. N. W. A., Uemura, Y., Kusakabe, K., Osman, N. B., & Abdullah, B. (2014). Synthesis of Biodiesel from Palm Oil in Capillary Millichannel Reactor: Effect of Temperature, Methanol to Oil Molar Ratio, and KOH Concentration on FAME Yield. *Procedia Chemistry*, 9, 165–171. doi:10.1016/j.proche.2014.05.020.

2. Irmawati, R., Shafizah, I., Nur Sharina, A., Abbastabar Ahangar, H., Taufiq-Yap, Y. H. (2014). Transesterification of Palm Oil by Using Silica Loaded Potassium Carbonate (K_2CO_3/SiO_2) Catalysts to Produce Fatty Acid Methyl Esters (FAME), *Energy and Power*, 4(1), 7-15. doi: 10.5923/j.ep.20140401.02.
3. Мельник, Ю. Р., Палюх, З. Ю., Мельник, С. Р. (2015). Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8, модифікованого іонами металів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*, 3, 78-82.
4. Mathiarasi, R., Mugesha kanna, C., Partha, N. (2017). Transesterification of soap nut oil using novel catalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 11–17. doi: 10.1016/j.jscs.2013.07.006.
5. Rao, Y., Zubaidha, P., Reddy, J., Kondhare, D., Sushma, D. (2012). Crystalline Manganese Carbonate a Green Catalyst for Biodiesel Production. *Green and Sustainable Chemistry*, 2(1), 2012, 14-20. doi: 10.4236/gsc.2012.21003.
6. Ilgen, O., Akin, A. N. (2009). Development of Alumina Supported Alkaline Catalysts Used for Biodiesel Production. *Turk. J. Chem.*, 33, 281-287. doi: 10.3906/kim-0809-29.
7. Buasri, A., Worawanitchaphong, P., Trongyong, S., Loryuenyong, V. (2014). Utilization of Scallop Waste Shell for Biodiesel Production from Palm Oil – Optimization Using Taguchi Method. *APCBEE Procedia*, 8, 216–221. doi:10.1016/j.apcbee.2014.03.030.
8. Liu, C., Lv, P., Yuan, Z., Yan, F., Luo, W. (2010). The nanometer magnetic solid base catalyst for production of biodiesel. *Renewable Energy*, 35(7), 1531–1536. doi:10.1016/j.renene.2009.10.009.
9. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., & Chodorge, J. A. (2005). 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*, 106(1-4), 190–192. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.181.
10. Istadi, I., Anggoro, D. D., Buchori, L., Rahmawati, D. A., Intaningrum, D. (2015). Active Acid Catalyst of Sulphated Zinc Oxide for Transesterification of Soybean Oil with Methanol to Biodiesel. *Procedia Environmental Sciences*, 23, 385–393. doi:10.1016/j.proenv.2015.01.055.
11. Мельник, Ю. Р., Маласняк, Р. М., Сірик, К. М., Мельник, С. Р. (2024). Трансестерифікація тригліцеридів аліфатичними спиртами на цеолітах. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*, 2(20), 45–51, doi: 10.20998/2413-4295.2024.02.07.
12. Melnyk, Yu., Melnyk, S., Palyukh, Z., Dzinyak B. (2018). Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C_2 – C_4 in the presence of ionites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1/6(94), 10–16, doi: 10.15587/1729-4061.2018.122938.

References

1. Rashid, W. N. W. A., Uemura, Y., Kusakabe, K., Osman, N. B., & Abdullah, B. (2014). Synthesis of Biodiesel from Palm Oil in Capillary Millichannel Reactor: Effect of Temperature, Methanol to Oil Molar Ratio, and KOH Concentration on FAME Yield. *Procedia Chemistry*, 9, 165–171. doi:10.1016/j.proche.2014.05.020.
2. Irmawati, R., Shafizah, I., Nur Sharina, A., Abbastabar Ahangar, H., Taufiq-Yap, Y. H. (2014). Transesterification of Palm Oil by Using Silica Loaded Potassium Carbonate (K_2CO_3/SiO_2) Catalysts to Produce Fatty Acid Methyl Esters (FAME), *Energy and Power*, 4(1), 7-15. doi: 10.5923/j.ep.20140401.02.
3. Melnyk, Yu. R., Paliukh, Z. Yu., Melnyk, S. R. (2015). Alkoholiz tryhlytserydiv etanolom u prysutnosti kationitu KU-2-8, modyfikovanoho ionamy metaliv. *Visnyk Skhidnoukrainskoho natsionalnoho universytetu imeni Volodymyra Dalia*, 3, 78-82.
4. Mathiarasi, R., Mugesha kanna, C., Partha, N. (2017). Transesterification of soap nut oil using novel catalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 11–17. doi: 10.1016/j.jscs.2013.07.006.
5. Rao, Y., Zubaidha, P., Reddy, J., Kondhare, D., Sushma, D. (2012). Crystalline Manganese Carbonate a Green Catalyst for Biodiesel Production. *Green and Sustainable Chemistry*, 2(1), 2012, 14-20. doi: 10.4236/gsc.2012.21003.
6. Ilgen, O., Akin, A. N. (2009). Development of Alumina Supported Alkaline Catalysts Used for Biodiesel Production. *Turk. J. Chem.*, 33, 281-287. doi: 10.3906/kim-0809-29.
7. Buasri, A., Worawanitchaphong, P., Trongyong, S., Loryuenyong, V. (2014). Utilization of Scallop Waste Shell for Biodiesel Production from Palm Oil – Optimization Using Taguchi Method. *APCBEE Procedia*, 8, 216–221. doi:10.1016/j.apcbee.2014.03.030.
8. Liu, C., Lv, P., Yuan, Z., Yan, F., Luo, W. (2010). The nanometer magnetic solid base catalyst for production of biodiesel. *Renewable Energy*, 35(7), 1531–1536. doi:10.1016/j.renene.2009.10.009.
9. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., & Chodorge, J. A. (2005). 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*, 106(1-4), 190–192. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.181.
10. Istadi, I., Anggoro, D. D., Buchori, L., Rahmawati, D. A., Intaningrum, D. (2015). Active Acid Catalyst of Sulphated Zinc Oxide for Transesterification of Soybean Oil with Methanol to Biodiesel. *Procedia Environmental Sciences*, 23, 385–393. doi:10.1016/j.proenv.2015.01.055.
11. Melnyk, Yu. R., Malasniak, R. M., Siryk, K. M., Melnyk, S. R. (2024). Transesterifikatsiia tryhlytserydiv alifatychnymy spyrtyamy na tseolitakh. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI». Seriiia: Novi rishennia v suchasnykh tekhnolohiiakh*, 2(20), 45–51, doi: 10.20998/2413-4295.2024.02.07.

12. Melnyk, Yu., Melnyk, S., Palyukh, Z., Dzinyak B. (2018). Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C₂–C₄ in the presence of ionites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1/6(94), 10–16, doi: 10.15587/1729-4061.2018.122938.

The sunflower oil triglycerides transesterification reaction by methanol and by ethanol catalyzed by NaX and CaA zeolites modified with bivalent metal ions Ni²⁺, Zn²⁺, and Sn²⁺ has been investigated. It was found that the modification of NaX zeolite with metal ions reduces their activity in the transesterification reaction by methanol. These led to a decrease in triglyceride conversion after 60 and 150 min., and a decrease in the transesterification reaction initial rate. Only modification with tin ions provides a result close to that obtained on unmodified NaX zeolite. The use of modified CaA zeolite in the triglycerides transesterification reaction by methanol and modified NaX and CaA zeolites in transesterification reaction by ethanol provides an increase in the transesterification reaction initial rate by 1.03–1.53 (methanolysis, CaA), 1.92–2.10 and 2.39–3.80 (ethanolysis, NaX, and CaA, respectively) times. It was shown that the use of CaA zeolite modified with metal ions provides conversion of triglycerides in the reaction of their transesterification by methanol (Zn²⁺ and Sn²⁺) and ethanol (Ni²⁺, Zn²⁺, and Sn²⁺) of more than 95%, and modification of the specified zeolite with tin ions provides almost complete triglycerides conversion in both the methanolysis and ethanolysis after 150 min. It was found that there is a correlation between the transesterification reaction initial rate and the triglycerides conversion in their interaction with both methanol and ethanol. It is assumed that the increase in catalytic activity of modified zeolites is associated with the inclusion of bivalent metal ions in the composition of zeolites. It was found that the zeolites modification is advisable if they have low activity (CaA) and is much less effective when modifying zeolites with high activity (NaX) in the transesterification reaction.

Keywords: transesterification, aliphatic alcohols, kinetics, reaction rate, zeolites, bivalent metal ions.

Мельник Ю.Р. – д.т.н., доцент кафедри технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»

Маласняк Р.М. – аспірант кафедри технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»

Мельник С.Р. – д.т.н., професор кафедри технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»

Магорівська Г.Я. – к.т.н., доцент кафедри хімічної технології силікатів, Національний університет «Львівська політехніка»