

Черніченко О.В., Мельник Ю.Р.

ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТРИГЛІЦЕРИДІВ ОЛІЙ ІЗ ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ ВІЛЬНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ

Досліджено закономірності трансестерифікації тригліцеридів олій із підвищеним вмістом вільних жирних кислот аліфатичними спиртами C_1-C_3 у присутності катіонообмінної смоли КУ-2-8. Встановлено, що конверсія тригліцеридів в реакції метанолізу та етанолізу становить 86,8–95,6 %, тоді як при трансестерифікації тригліцеридів пропан-1-олом їх конверсія не перевищує 70,7 %. Показано, що вид олії мало впливає на конверсію тригліцеридів у реакції трансестерифікації. Встановлено, що як на конверсію тригліцеридів, так і на початкову швидкість реакції трансестерифікації найбільше впливає вид спирту: початкова швидкість реакції знижується в ряді метанол > етанол > пропан-1-ол. Встановлено, що одночасно з реакцією трансестерифікації тригліцеридів відбувається естерифікація вільних жирних кислот присутніх в реакційній суміші. Показано, що вид олії та вид спирту на конверсію кислот практично не впливає і за умов реакції трансестерифікації конверсія вільних жирних кислот становити 23,6–33,0 %. Для вилучення решти вільних жирних кислот із продуктів реакції трансестерифікації здійснено їх адсорбцію на катіонообмінній смолі КУ-2-8. Показано, що при початковому вмісті вільних жирних кислот близько 2,3 мас. % (початкове кислотне число до 4,5 мг КОН/г суміші) в реакційній суміші за 30–60 хв. досягається практично повне їх вилучення із продуктів реакції трансестерифікації тригліцеридів нижчими аліфатичними спиртами – кінцеве кислотне число становить 0,02–0,11 мг КОН/г суміші. Показано, що при вмісті вільних жирних кислот у суміші від 6,3 до 7,5 мас. % у перерахунку на олеїнову кислоту (продукти трансестерифікації тригліцеридів ріпакової олії) повного вилучення кислот із продуктів реакції досягнути не вдається – залишкове кислотне число становить 3,23–3,89 мг КОН/г.

Ключові слова: трансестерифікація, естерифікація, тригліцериди, нижчі аліфатичні спирти, катіоніт КУ-2-8.

Вступ. Трансестерифікація тригліцеридів відпрацьованої чи нерафінованої олії аліфатичними спиртами без її попередньої обробки не можливе при використанні гомогенних основних каталізаторів [1]. Для переробки такої сировини доцільно використовувати гетерогенні каталізатори, які менш чутливі до вмісту в реакційній суміші вільних жирних кислота або води [2].

Постановка проблеми. Не зважаючи на те, що неочищена олія або відпрацьована олія містить вільні жирні кислот та воду і не може бути використана в реакції трансестерифікації за умови каталізу традиційними основними каталізаторами без попередньої обробки, такі олії слід розглядати як перспективну сировину, враховуючи їх низьку вартість та доступність [3]. Трансестерифікацію таких олій здійснюють у дві стадії: із застосуванням на першій стадії кислотних каталізаторів естерифікації, що дає змогу істотно знизити вміст вільних жирних кислот, а на другій стадії, після нейтралізації та відмивання кислоти-каталізатора, застосовують гомогенні основні каталізатори [4]. Також трансестерифікацію олій із підвищеним вмістом вільних жирних кислот можна здійснювати в одну стадію із використанням гетерогенних кислотних або основних каталізаторів [5]. Проте в цьому випадку залишається невирішеним питання залишкового вмісту вільних жирних кислот у продуктах реакції, адже їх відділення від естерів вищих жирних кислот може становити істотну проблему. Для вилучення вільних жирних кислот із продуктів реакції трансестерифікації можна здійснювати їх обробку адсорбентами, подібно до того як обробляють олії [6]. Тому дослідження трансестерифікації тригліцеридів олій із високим вмістом вільних кислот нижчими аліфатичними спиртами та пошук ефективних способів вилучення непрореагованих кислот із продуктів реакції є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Для трансестерифікації неочищеної пальмової олії метанолом в роботі [7] запропоновано використовувати двостадійний процес. На першій стадії автори використовували як каталізатор сульфатну кислоту. За температури 60 °С та вмісту у реакційній суміші кислоти від 1 до 5 мас. % і метанолу від 8 до 12 мас. %, за 90 хв. вміст вільних жирних кислот знижувався з понад 8 мас. % до приблизно 1–3 мас. %. Для відділення кислотного шару продукти відстоювали 8 год. Наступну стадію здійснювали за умови каталізу гідроксидом натрію. Органічний шар із першої стадії змішували із метанолом, так щоб його вміст становив від 16 до 24 мас. % і додавали каталізатор у кількості від 2 до 4 мас. %. Трансестерифікацію вели за температури 60 °С. Вихід метилових естерів за 1 год. становив понад 99 %.

Двостадійний процес трансестерифікації відпрацьованої олії досліджено у роботі [4]. Авторами встановлено, що оптимальними умовами на першій стадії є мольне співвідношення метанол : відпрацьована олія 9 : 1, вміст сульфатної кислоти як каталізатора 1 мас. %, температура 333 К. За таких умов за 7,5 хв. кислотне число реакційної суміші знижується із 4,4 до 1,5 мг КОН/г. На другій стадії за температури 333 К, мольного співвідношення метанол : олія 12 : 1 та вмісту гідроксиду натрію вихід метилових естерів вищих жирних кислот становив 97,4 % за 2 хв.

Трансестерифікацію неочищеної пальмової олії етанолом досліджено в роботі [8]. Пальмову олію із вмістом вільних жирних кислот 1,7 мас. % попередньо піддавали естерифікації для зниження вмісту вільних жирних кислот. Авторами встановлено оптимальні умови трансестерифікації тригліцеридів пальмової олії. Зокрема мольне співвідношення метанол : олія становило 8,5 : 1, вміст гідроксиду калію 1,5 мас. %, нагрів здійснювали за рахунок мікрохвильового випромінювання потужністю 70 Вт. За таких умов тривалість реакції становила 5 хв., а вихід метилових естерів – 85 %.

В роботі [5] здійснено порівняння гомогенних основних каталізаторів та гетерогенних каталізаторів, зокрема карбонатів кальцію та магнію. Авторами показано, що гомогенні каталізатори (гідроксиди натрію та калію) забезпечують вищий вихід метилових естерів вищих жирних кислот порівняно із гетерогенними каталізаторами (карбонатами кальцію та магнію) – 75–85 % і 55–70 %, відповідно. Проте авторами зроблено висновок про економічну доцільність використання гетерогенних каталізаторів, які дають змогу повторно їх використовувати не менше 5 разів.

Досліджено трансестерифікацію відпрацьованої олії метанолом у присутності каталізатора KF/CaO, модифікованого іонами перехідних металів (лантану, церію і цирконію) [9]. Авторами встановлено, що найвищу каталітичну активність виявляє каталізатор модифікований 10 мас. % лантану. За оптимальних умов – мольного співвідношення метанол : олія 12 : 1, температури 65 °С, вмісту каталізатора 4 мас. % – за 1 год. вихід метилових естерів досягав 98,7 %. Автори вважають, що промотуючий ефект лантану пов'язаний із підвищенням основності каталізатора та із зменшенням вилугування оксиду кальцію.

Досліджено трансестерифікацію відпрацьованої олії метанолом на нанесених γ -Al₂O₃-MgO каталізаторах [10]. Авторами показано, що найвищу активність виявляє Mo-Mn/ γ -Al₂O₃-15 мас. % MgO каталізатор, який за мольного співвідношення метанол : відпрацьована олія 27 : 1, вмісту каталізатора 5 мас. % та температури реакції трансестерифікації 100 °С за 4 год. дає змогу досягнути виходу метилових естерів вищих жирних кислот 91,4 %.

Проте в більшості робіт не наведено інформацію про залишковий вміст вільних кислот у продуктах реакції, що є особливо актуальним при переробці відпрацьованої олії. Разом з тим, залишкові вільні кислоти у продуктах реакції можуть бути вилучені додатковою обробкою продуктів реакції адсорбентом, наприклад на іонообмінними смолами [11, 12].

Отже, більш перспективним є трансестерифікація тригліцеридів олій із підвищенням вмістом вільних жирних кислот із застосуванням гетерогенних каталізаторів з подальшим вилученням залишкових вільних кислот адсорбцією.

Мета. Метою є дослідження трансестерифікації тригліцеридів олій із підвищенням вмістом вільних жирних кислот у присутності катіонообмінної смоли КУ-2-8.

Експериментальна частина. У дослідженнях використовували олії із підвищенням вмістом вільних жирних кислот: лляну (кислотне число 5,2 мг КОН/г олії), ріпакову (кислотне число 17,2 мг КОН/г олії), нерафіновану соняшникову (кислотне число 3,8 мг КОН/г олії) та рицинову (кислотне число 2,5 мг КОН/г олії) та метанол, етанол і пропан-1-ол. Етанол попередньо зневоднювали витриманням над прожареним сульфатом магнію до залишкового вмісту води менше 0,5 мас. %. Як каталізатор трансестерифікації та адсорбент використовували катіонообмінну смолу КУ-2-8 (вищий ґатунок).

Реакцію трансестерифікації вели в колбі із зворотним холодильником. Вміст каталізатора в реакційній суміші становив 2 мас. %, мольне співвідношення тригліцериди олій : спирт – 1 : 4,3, температура реакції – 333 К (метанол). 348 К (етанол, пропан-1-ол). Після завершення реакції каталізатор відділяли фільтруванням і до реакційної суміші як адсорбент додавали катіонообмінну смолу КУ-2-8 у кількості 20 мас. %. Адсорбцію здійснювали за температури 323 К при постійному перемішуванні протягом 120 хв. Адсорбент надалі відділяли фільтруванням.

За визначенням хроматографічно вмістом спирту в пробах визначали його конверсію і конверсію тригліцеридів. Також для реакційної суміші визначали початкове кислотне число, кислотне число продуктів реакції до адсорбції та після неї.

Результати досліджень та їх обговорення. Досліджено трансестерифікацію тригліцеридів олій із підвищенням вмістом вільних жирних кислот аліфатичними спиртами C₁-C₃ у присутності каталізатора – кат іонообмінної смоли КУ-2-8. Встановлено, що вид кислоти незначно впливає на конверсію тригліцеридів олій (рис. 1а) та початкову швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів (рис. 1б). Конверсія тригліцеридів усіх досліджених олій за 150 хв. реакції при метанолізі знаходиться в межах 89,8–95,6 %, а при етанолізі – 86,8–92,4 %. Істотно нижча конверсія тригліцеридів досягається при їх трансестерифікації пропан-1-олом – 66,0–70,7 %. Такі результати свідчать, що найбільш істотно на конверсію тригліцеридів у реакції трансестерифікації впливає вид спирту, а не вид олії.

Ще сильніше вид спирту впливає на початкову швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів розраховану на 30 хв. Встановлено, що початкова швидкість реакції для усіх досліджених олій при

метанолізі знаходиться в межах $2,6 \cdot 10^{-4}$ – $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с), при етанолізі – $1,5 \cdot 10^{-4}$ – $2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с), а при трансестерифікації тригліцеридів пропан-1-олом у присутності каталізатора КУ-2-8 – $0,7 \cdot 10^{-4}$ – $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) (рис. 16). Таким чином, можна стверджувати, що спостерігається закономірне зниження початкової швидкості в ряду аліфатичних спиртів: метанол > етанол > пропан-1-ол.

Разом з тим, слід вказати на те, що на початкову швидкість реакції трансестерифікації деякий вплив має і вид олії. Найвища початкова швидкість реакції спостерігається в реакції трансестерифікації ріпакової олії, дещо нижча і практично однакова початкова швидкість реакції характерна для трансестерифікації лляної та нерафінованої соняшникової олії й, нарешті, найнижча швидкість реакції спостерігається при трансестерифікації тригліцеридів рицинової олії (рис. 16).

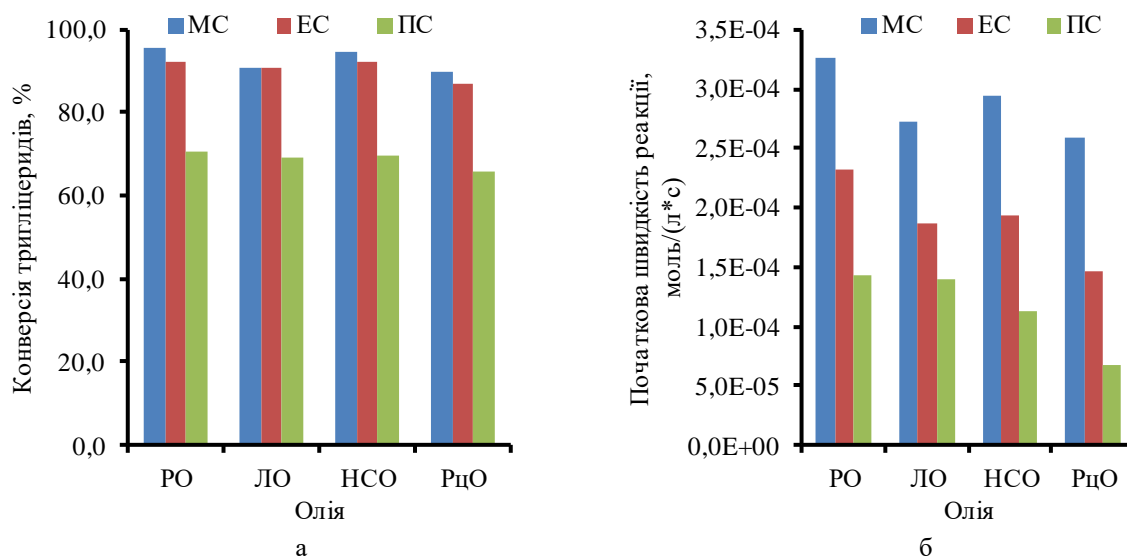


Рисунок 1 – Вплив виду олії та спирту на конверсію тригліцеридів олій із підвищеним вмістом вільних жирних кислот (а) та початкову швидкість реакції трансестерифікації (б). Температура реакції – 333 К (метанол), 348 К (етанол, пропан-1-ол), каталізатор – катіонообмінна смола КУ-2-8, вміст каталізатора – 2 мас. %, мольне співвідношення тригліцериди : спирт – 1 : 4,3, тривалість реакції – 150 хв. MC – метанол, EC – етанол, PC – пропан-1-ол, PO – ріпакова олія, ЛО – лляна олія, НСО – нерафінована соняшникова олія, РцО – рицинова олія

Всі досліджені олії характеризуються підвищеним вмістом вільних жирних кислот. Оскільки реакцію трансестерифікації здійснювали у присутності кислотного каталізатора (катіонообмінна смола КУ-2-8) можна було очікувати зниження початкового кислотного числа реакційної суміші за рахунок перебігу реакції естерифікації вільних жирних кислот аліфатичним спиртом.

Встановлено, що при трансестерифікації всіх досліджених олій одночасно відбувається естерифікація вільних жирних кислот, причому вид олії та вид спирту на конверсію кислот за умов реакції практично не впливають (табл. 1). Результати досліджень показують, що конверсія вільних жирних кислот за умов реакції трансестерифікації для усіх досліджених олій та спиртів знаходиться в межах 23,6–33,0 %. Як і в реакції трансестерифікації тригліцеридів, в реакції естерифікації дещо вища конверсія досягається при взаємодії вільних жирних кислот, що містяться у ріпаковій олії, а найнижча конверсія кислот в реакції естерифікації характерна для рицинової олії – конверсія вільних кислот становить від 29,6 % при взаємодії з метанолом до 26,6 % при естерифікації пропан-1-олом.

Оскільки застосування кислотного каталізатора трансестерифікації тригліцеридів не забезпечило задовільної конверсії вільних жирних кислот, що містяться у досліджуваних оліях, з метою зниження їх залишкового вмісту в продуктах реакції досліджено вилучення кислот із реакційної суміші адсорбцією на катіонообмінній смолі КУ-2-8.

Попередньо на модельній суміші соняшникова олія – олеїнова кислота (вміст 4,3 мас. %) були встановлені оптимальні умови адсорбції кислоти – температура 323 К, вміст адсорбента (катіонообмінної смоли КУ-2-8) – 20 мас. %, тривалість адсорбції – до 120 хв. [11]. Саме за таких умов проводили вилучення вільних жирних кислот із продуктів реакції трансестерифікації тригліцеридів олій із підвищеним вмістом кислот.

Встановлено, що за початкового кислотного числа реакційної суміші до 4,5 мг КОН/г суміші, що відповідає вмісту вільних жирних кислот у перерахунку на олеїнову кислоту близько 2,3 мас. % (продукти реакції трансестерифікації лляної, нерафінованої соняшникової олії), вже за 30–60 хв. досягається практично повне вилучення вільних жирних кислот з продуктів реакції – їх залишкове кислотне число знаходиться в межах 0,02–0,11 мг КОН/г суміші. Ступінь вилучення вільних кислот для вказаних продуктів реакції становить понад 95 % і знаходиться в межах 96,0–98,4 %.

Слід зазначити, що основним чинником, який в даному випадку визначає тривалість процесу адсорбції та залишкове кислотне число продуктів реакції, а отже і вміст вільних жирних кислот, є значення кислотного числа реакційної суміші після відокремлення каталізатора реакції трансестерифікації (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив виду олії та спирту на конверсію вільних жирних кислот та ступінь їх вилучення адсорбентом. Температура реакції – 333 К (метанол), 348 К (етанол, пропан-1-ол), каталізатор – катіонообмінна смола КУ-2-8, вміст каталізатора – 2 мас. %, мольне співвідношення тригліцериди : спирт – 1 : 4,3, тривалість реакції – 150 хв., температура адсорбції – 323 К, адсорбент катіонообмінна смола КУ-2-8, вміст адсорбенту – 20 мас. %, тривалість адсорбції 120 – хв.

| Олія | Кислотне число реакційної суміші, мг КОН/г суміші | | | Конверсія вільних жирних кислот, % | Ступінь вилучення вільних жирних кислот після адсорбції, % | Тривалість адсорбції, хв. |
|----------------------------|---|---------------|-----------------|------------------------------------|--|---------------------------|
| | початкове | після реакції | після адсорбції | | | |
| Метанол | | | | | | |
| Ріпакова | 14,85 | 10,04 | 3,89 | 32,4 | 61,3 | 120 |
| Лляна | 4,54 | 3,22 | 0,05 | 29,2 | 98,3 | 60 |
| Соняшникова (нерафінована) | 3,80 | 2,74 | 0,05 | 29,9 | 98,0 | 45 |
| Рицинова | 2,16 | 1,52 | 0,03 | 29,6 | 98,0 | 30 |
| Етанол | | | | | | |
| Ріпакова | 13,98 | 9,38 | 3,55 | 32,9 | 62,1 | 120 |
| Лляна | 4,29 | 2,87 | 0,08 | 33,0 | 97,3 | 60 |
| Соняшникова (нерафінована) | 3,90 | 2,85 | 0,11 | 31,8 | 96,0 | 45 |
| Рицинова | 2,03 | 1,36 | 0,03 | 32,8 | 97,7 | 30 |
| Пропан-1-ол | | | | | | |
| Ріпакова | 13,32 | 9,24 | 3,23 | 30,6 | 65,0 | 120 |
| Лляна | 4,08 | 3,12 | 0,10 | 23,6 | 96,9 | 60 |
| Соняшникова (нерафінована) | 3,70 | 2,75 | 0,08 | 27,7 | 97,0 | 45 |
| Рицинова | 1,93 | 1,42 | 0,02 | 26,6 | 98,4 | 30 |

При вилученні вільних жирних кислот із продуктів трансестерифікації ріпакової олії навіть при тривалості процесу адсорбції 120 хв. повного вилучення вільних жирних кислот досягнути не вдалося – залишкове кислотне число суміші становило 3,23–3,89 мг КОН/г суміші. Очевидно, що такий результат може бути пояснений високим значенням початкового кислотного числа реакційної суміші (13,32–14,85 мг КОН/г суміші). Такі значення кислотного числа відповідають вмісту вільних жирних кислот від 6,3 до 7,5 мас. %. Для повнішого вилучення вільних кислот із продуктів трансестерифікації олії із таким високим вмістом вільних жирних кислот необхідно здійснювати адсорбцію при вищому вмісті адсорбенту.

Висновки.

1. Результати досліджень трансестерифікації тригліцеридів олій із підвищеним вмістом вільних жирних кислот показують, що найбільший вплив на конверсію тригліцеридів має вид спирту, а вид олії впливає незначно.

2. Встановлено, що при етанолізі та метанолізі тригліцеридів олій із підвищеним вмістом вільних жирних кислот у присутності катіонообмінної смоли КУ-2-8 досягається конверсія тригліцеридів 86,8–95,6 % з одночасною конверсією вільних жирних кислот присутніх в реакційній системі 29,6–33,0 %.

3. Показано, що подальша адсорбція вільних жирних кислот із продуктів реакції на катіонообмінній смолі КУ-2-8 протягом 30–60 хв. дає змогу практично повністю їх вилучити із продуктів реакції за умови, що початкове кислотне число реакційної суміші не перевищує 4,5 мг КОН/г суміші, що відповідає вмісту вільних кислот у перерахунку на олеїнову кислоту приблизно 2,3 мас. %.

4. Встановлено, що при адсорбції вільних кислот із продуктів реакції трансестерифікації ріпакової олії, для яких початкове кислотне число досягає 13,32–14,85 мг КОН/г суміші повного вилучення кислотне не вдається досягти навіть за 120 хв. адсорбції, що свідчить про необхідність використання більшої кількості адсорбенту.

Література

1. Canakci, M. (2007). The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*, 98(1), 183–190. doi: 10.1016/j.biortech.2005.11.022.
2. 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, 190-192. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.181.

3. Tan, Y., Abdullah, M., Nolasco-Hipolito, C. (2016). Comparison of Biodiesel Production between Homogeneous and Heterogeneous Base Catalysts. *Applied Mechanics and Materials*, 833, 71-77. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.833.71.
4. Lin, C., Hsiao, M. (2013) Optimization of Biodiesel Production from Waste Vegetable Oil Assisted by Co-Solvent and Microwave Using a Two-Step Process. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 3, 1-6. doi: 10.4236/jsbs.2013.31001.
5. Renita, A., Kumar, J. (2015). Comparison of homogeneous base catalysts and heterogeneous base catalysts for biodiesel transesterification of waste cooking oil. *International Journal of ChemTech Research*, 8, 651-654.
6. Khedkar, M. A., Satpute, S. R., Bankar, S. B., Chavan, P. V. (2020). Adsorptive Removal of Unsaturated Fatty Acids Using Ion Exchange Resins. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(1), 308-321, doi: 10.1021/acs.jced.0c00700.
7. Prateepchaikul, G., Allen, M., Leevijit, T., Thaveesinsopha, K. (2007). Methyl ester production from high free fatty acid mixed crude palm oil. *Songklanakarin J. Sci. Technol*, 29(6), 1551-1561.
8. Suppalakpanya, K., Ratanawilai, S., Tongurai, C. (2009). Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth. *Applied Energy*, 87, 2356-2359. doi: 10.1016/j.apenergy.2009.12.006.
9. Yang, L., Lv, P., Wang, Z., Yuan, Z., Luo, W., Li, H., ... Sun, H. (2017). Promotional effect of transition metal doping on the properties of KF/CaO catalyst for biodiesel synthesis. *International Journal of Green Energy*, 14(9), 784-791. <https://doi.org/10.1080/15435075.2017.1330752>
10. Farooq, M., Ramli, A., Naeem, A., Saleem khan, M. (2016). Effect of different metal oxides on the catalytic activity of γ -Al₂O₃-MgO supported bifunctional heterogeneous catalyst in biodiesel production from WCO. *RSC Advances*, 6, 872-881. doi: 10.1039/C5RA18146A.
11. Melnyk, Y., Chernichenko, O., Melnyk, S., Mahorivska, H. (2024). Adsorption of oleic acid on AV-17-8 anion exchange resin. *Питання хімії та хімічної технології*, 6 (157), 4-10. doi: 10.32434/0321-4095-2024-157-6-4-10.
12. Мельник, Ю. Р., Черніченко, О. В., Мельник, С. Р., Магорівська, Г. Я. (2025). Адсорбція олеїнової кислоти на іонообмінній смолі КУ-2-8. [Електронний ресурс]. *Наукові вісті Дніпровського університету*, 28. doi: 10.33216/2222-3428-2025-28-4.

References

1. Canakci, M. (2007). The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*, 98(1), 183-190. doi: 10.1016/j.biortech.2005.11.022.
2. 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, 190-192. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.181.
3. Tan, Y., Abdullah, M., Nolasco-Hipolito, C. (2016). Comparison of Biodiesel Production between Homogeneous and Heterogeneous Base Catalysts. *Applied Mechanics and Materials*, 833, 71-77. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.833.71.
4. Lin, C., Hsiao, M. (2013) Optimization of Biodiesel Production from Waste Vegetable Oil Assisted by Co-Solvent and Microwave Using a Two-Step Process. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 3, 1-6. doi: 10.4236/jsbs.2013.31001.
5. Renita, A., Kumar, J. (2015). Comparison of homogeneous base catalysts and heterogeneous base catalysts for biodiesel transesterification of waste cooking oil. *International Journal of ChemTech Research*, 8, 651-654.
6. Khedkar, M. A., Satpute, S. R., Bankar, S. B., Chavan, P. V. (2020). Adsorptive Removal of Unsaturated Fatty Acids Using Ion Exchange Resins. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(1), 308-321, doi: 10.1021/acs.jced.0c00700.
7. Prateepchaikul, G., Allen, M., Leevijit, T., Thaveesinsopha, K. (2007). Methyl ester production from high free fatty acid mixed crude palm oil. *Songklanakarin J. Sci. Technol*, 29(6), 1551-1561.
8. Suppalakpanya, K., Ratanawilai, S., Tongurai, C. (2009). Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth. *Applied Energy*, 87, 2356-2359. doi: 10.1016/j.apenergy.2009.12.006.
9. Yang, L., Lv, P., Wang, Z., Yuan, Z., Luo, W., Li, H., ... Sun, H. (2017). Promotional effect of transition metal doping on the properties of KF/CaO catalyst for biodiesel synthesis. *International Journal of Green Energy*, 14(9), 784-791. <https://doi.org/10.1080/15435075.2017.1330752>
10. Farooq, M., Ramli, A., Naeem, A., Saleem khan, M. (2016). Effect of different metal oxides on the catalytic activity of γ -Al₂O₃-MgO supported bifunctional heterogeneous catalyst in biodiesel production from WCO. *RSC Advances*, 6, 872-881. doi: 10.1039/C5RA18146A.
11. Melnyk, Y., Chernichenko, O., Melnyk, S., Mahorivska, H. (2024). Adsorption of oleic acid on AV-17-8 anion exchange resin. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii*, 6 (157), 4-10. doi: 10.32434/0321-4095-2024-157-6-4-10.
12. Melnyk, Yu. R., Chernichenko, O. V., Melnyk, S. R., Mahorivska, H. Ya. (2025). Adsorbtsiia oleinovoї kysloty na ionoobminnii smoli KU-2-8. [Elektronnyi resurs]. *Naukovi visti Dalivskoho universytetu*, 28. doi: 10.33216/2222-3428-2025-28-4.

The regularities of the transesterification of triglycerides from oils with an increased content of free fatty acids by aliphatic alcohols C₁–C₃ in the presence of the cation exchange resin KU-2-8 were studied. It was established that the conversion of triglycerides in the methanolysis and ethanolysis reactions is 86.8–95.6%, whereas in the transesterification of triglycerides with propan-1-ol, their conversion does not exceed 70.7%. It was shown that the type of oil has little effect on the conversion of triglycerides in the transesterification reaction. It was found that the type of alcohol is the most influencing factor for both the conversion of triglycerides and the transesterification reaction's initial rate. The initial reaction rate decreases in the order methanol > ethanol > propan-1-ol. It was also established that, simultaneously with the transesterification of triglycerides, esterification of the free fatty acids present in the reaction mixture occurs. It was shown that the type of oil and the type of alcohol have practically no effect on the conversion of acids, and under the conditions of the transesterification reaction, the conversion of free fatty acids is 23.6–33.0%. To remove the remaining free fatty acids from the products of the transesterification reaction, their adsorption on the cation exchange resin KU-2-8 was carried out. It was shown that with an initial content of free fatty acids of about 2.3 wt.% (initial acid number up to 4.5 mg KOH/g of the mixture), almost complete removal of acids from the transesterification products of triglycerides with lower aliphatic alcohols is achieved within 30–60 min – the final acid number being 0.02–0.11 mg KOH/g of the mixture. However, when the content of free fatty acids in the mixture is 6.3–7.5 wt.% (calculated as oleic acid, i.e., the transesterification products of rapeseed oil triglycerides), complete removal of acids from the reaction products cannot be achieved – the residual acid number is 3.23–3.89 mg KOH/g.

Keywords: transesterification, esterification, triglycerides, lower aliphatic alcohols, cation exchange resin KU-2-8.

Черніченко О.М. – аспірант кафедри технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»

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

Стаття надійшла до редакції: 31.10.2025 р.

Стаття прийнята до друку: 10.11.2025 р.

Стаття опублікована: 09.12.2025 р.