

Маласняк Р.М., Мельник Ю.Р.

ОЦІНКА ПОКАЗНИКІВ СТАЛОСТІ ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ ТРИГЛІЦЕРИДІВ МЕТАНОЛОМ ТА ЕТАНОЛОМ НА ЦЕОЛІТАХ

Досліджено трансестерифікацію тригліцеридів соняшникової олії метанолом та етанолом у присутності цеоліту СаА, модифікованого іонами Sn²⁺, за умови його повторного використання. Встановлено, що при п'ятиразовому застосуванні каталізатора конверсія тригліцеридів за 150 хв. реакції становить 96,2–97,4 %, що свідчить про можливість повторного використання цеоліту СаА як каталізатора трансестерифікації. Визначено вплив цеолітів NaX, NaY і СаА, а також модифікованих іонами Ni²⁺, Zn²⁺ і Sn²⁺ цеолітів NaX і СаА на показники сталості процесу трансестерифікації тригліцеридів метанолом і етанолом. Встановлено, що у присутності цеолітів NaX і NaY у реакціях метанолізу та етанолізу досягаються мінімальні значення таких показників сталості як Е-фактор і атомна ефективність. Зокрема, значення Е-фактора у реакції метанолізу за умови регенерування спирту у присутності цеолітів NaX та NaY становить 0,023 і 0,029, відповідно. Встановлено, що каталіз метанолізу цеолітом СаА, модифікованим іонами Sn²⁺, істотно покращує показники сталості трансестерифікації. Зокрема, значення Е-фактора знижується практично на порядок порівняно з показниками, отриманими при використанні цеолітів NaX та NaY, і становить лише 0,003, що свідчить про високу ефективність процесу з екологічної точки зору. Встановлено, що найефективнішим з точки зору екологічних показників є застосування цеолітів NaX і СаА, модифікованих іонами Sn²⁺, в процесі етанолізу, оскільки в їх присутності досягаються значення Е-фактора близькі до тих, що спостерігаються при метанолізі на цеоліті СаА, модифікованому іонами Sn²⁺, – 0,007 і 0,009, відповідно. Показано, що повторне використання цеоліту СаА, модифікованого іонами Sn²⁺, є ефективним як з точки зору досягнення високої конверсії тригліцеридів соняшникової олії у реакції їх трансестерифікації етанолом, так і з огляду на отримані значення показників сталості процесу.

Ключові слова: трансестерифікація, етанол, метанол, показники сталості, цеоліти, іони двовалентних металів.

Вступ. Застосування гетерогенних каталізаторів трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами дає змогу уникнути ряду недоліків використання гомогенних основних каталізаторів [1]. Разом з тим, за рахунок можливості легкого відділення від продуктів реакції та повторного використання такі каталізатори є актуальними з екологічної точки зору.

Постановка проблеми. Гомогенні основні каталізатори трансестерифікації вимагають застосування якісної сировини (з точки зору вмісту у ній вільних жирних кислот та води). Використання таких каталізаторів у промисловому процесі передбачає їх нейтралізацію або відмивання від продуктів реакції, що погіршує екологічні показники виробництва [2]. З врахуванням можливості повторного використання гетерогенні каталізатори повинні характеризуватися кращими значеннями показників сталості, які застосовують для характеристики екологічності процесу [3]. Тому вивчення можливості повторного використання гетерогенних каталізаторів трансестерифікації та визначення показників сталості процесу трансестерифікації за участю таких каталізаторів є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. В роботі [4] досліджено як гетерогенний каталізатор трансестерифікації суміш оксидів цинку та алюмінію. Для досягнення характеристик метилових естерів вищих жирних кислот, які б відповідали вимогам європейського стандарту на біодизель (EN 14214), авторами запропоновано використовувати два послідовні реактори із насипним шаром каталізатора. Автори стверджують про практичну відсутність втрати активності каталізатора в процесі його роботи.

Як гетерогенний каталізатор трансестерифікації досліджено карбонат калію нанесений на оксид кремнію [5]. Авторами вивчено трансестерифікацію пальмової олії метанолом у присутності вказаного каталізатора та встановлено, що за температури 333 К, мольного співвідношення метанол : олія 20 : 1, та вмісту каталізатора у реакційній суміші 4 мас. % за 3 год. досягається вихід метилових естерів вищих жирних кислот понад 98 %.

Авторами [6] запропоновано використовувати як основний гетерогенний каталізатора трансестерифікації тригліцеридів метанолом нітрати літію, натрію або калію нанесені на твердий носій – оксиди кальцію, магнію або алюмінію. В роботі показано, що вказані каталізатори за температури 333 К, мольного співвідношення метанол : тригліцериди 6 : 1 та вмісту каталізатора в реакційній суміші 2 г за 3 год. забезпечують конверсію тригліцеридів понад 90 %. Авторами встановлено, що під час реакції спостерігається часткове вимивання каталізатора, що свідчить про обмежену тривалість його роботи.

В роботі [7] як гетерогенний катализатор досліджено оксид кальцію. Реакцію здійснювали за температури 338 К, мольного співвідношення метанол : тригліцериди ріпакової олії (6–12) : 1 та вмісту катализатора 2–8 мас. %. До реакційної суміші додатково вносили 0,5–2 мас. % води. Авторами встановлено, що вказаний катализатор забезпечує конверсію тригліцеридів понад 97 %. За рахунок присутності в реакційній суміші води частина катализатора перебуває у вигляді гідроксиду кальцію. Як наслідок в продуктах реакції зафіксовано вміст кальцієвого мила, що свідчить про поступове розчинення гетерогенного катализатора.

Як катализатор трансестерифікації відпрацьованої олії метанолом запропоновано використовувати оксид кальцію, отриманий прожарюванням шкарлупи яєць страусів та курей [8]. Авторами показано, що за температури 338 К, мольного співвідношення метанол : відпрацьована олія 10 : 1 та вмісту катализатор 1,5 мас. % за 2 год. вихід метилових естерів вищих жирних кислот становив 97 %. Отримані авторами результати близькі до тих, що досягаються на гомогенних основних катализаторах.

При застосуванні як гетерогенного катализатора КОН нанесеного на відходи виробництва пальмової олії встановлено, що за температури 313 К, мольного співвідношення метанол : олія 15 : 1 та вмісту катализатор 15 мас. % після 30 хв. реакції спостерігається інтенсивна сапоніфікація, яка істотно ускладнює розділення продуктів реакції навіть після 24 год. відстоювання реакційної суміші [9]. Автори вказують, що такий результат є наслідком гідролізу тригліцеридів та утворення мила при взаємодії вільних жирних кислот і гідроксиду кальцію.

Отже, гетерогенні катализатори, як правило, показують можливість повторного застосування, тому перспективним є вивчення повторного використання цеолітів як катализаторів трансестерифікації.

Мета. Метою є дослідження можливості повторного використання цеолітів як катализаторів трансестерифікації та визначення показників сталості процесу трансестерифікації тригліцеридів метанолом або етанолом у присутності цеолітів NaX, NaY і CaA та цеолітів NaX та CaA, модифікованих іонами двовалентних металів.

Експериментальна частина. У дослідженнях використовували рафіновану соняшникову олію (ДСТУ 4492:2017), метанол (марки «хч») та зневоднений над попередньо прожареним сульфатом магнію етанол (ДСТУ 4221:2003). Залишковий вміст води в етанолі становив не більше 0,5 об. %. Як катализатори трансестерифікації застосовували цеоліти NaX, NaY і CaA, а також цеоліти NaX і CaA, модифіковані іонами нікелю, цинку та олова, за методикою описаною в роботі [10]. Реакцію трансестерифікації та аналіз продуктів реакції здійснювали за методикою наведеною в роботі [11].

Розрахунок показників сталості, зокрема Е-фактора (E-factor), атомної ефективності (atom efficiency), ефективності реакційної маси (reaction mass efficiency), масової інтенсивності та масової продуктивності (mass intensity, mass productivity) і утилізації атомів (atom utilization), здійснювали за результатами досліджень трансестерифікації тригліцеридів метанолом та етанолом у присутності цеолітів NaX, NaY і CaA, а також цеолітів NaX і CaA, модифікованих іонами Ni²⁺, Zn²⁺ і Sn²⁺ [10, 11] за методикою та рівняннями наведеними в роботах [3, 12].

Результати досліджень та їх обговорення. Досліджено трансестерифікацію тригліцеридів соняшникової олії етанолом у присутності цеоліту CaA, модифікованого іонами Sn²⁺, за умови його повторного використання. Встановлено, що при його повторному використанні спостерігається незначне зменшення конверсії тригліцеридів, що досягається за 150 хв. реакції (рис. 1а).

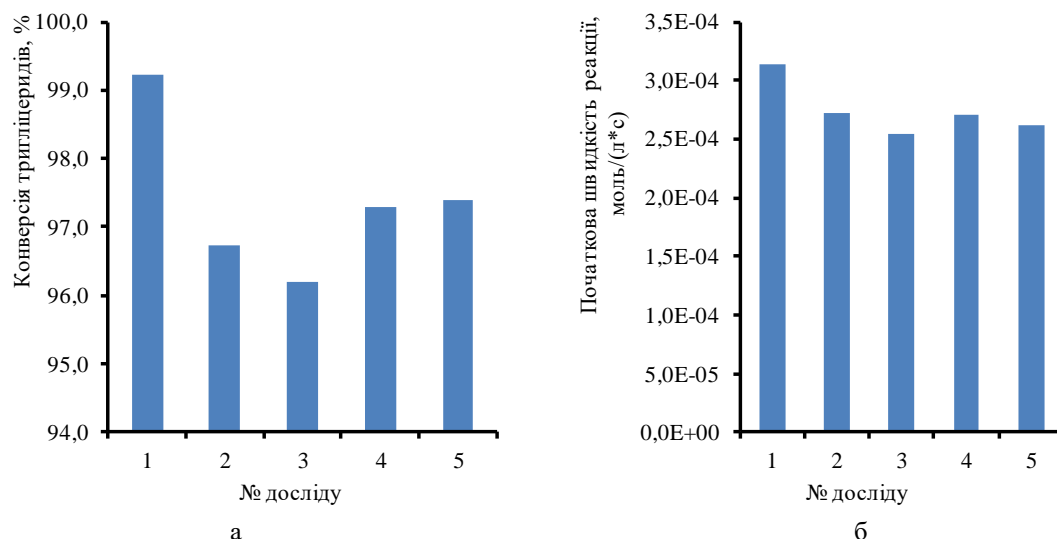


Рисунок 1 – Вплив повторного використання цеоліту CaA, модифікованого іонами Sn²⁺, на конверсію тригліцеридів соняшникової олії за 150 хв. (а) початкову швидкість реакції трансестерифікації (б). Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 4,7, вміст катализатора – 0,25 мас. %

При першому застосуванні катализатора у реакції трансестерифікації конверсія тригліцеридів досягає понад 99%, тоді як у чотирьох наступних дослідях із використанням того самого катализатора вона становить 96,2–97,4 %. Одночасно із незначним зменшенням конверсії тригліцеридів спостерігається також зниження

початкової швидкості реакції трансестерифікації розрахованої на 30 хв. (рис. 16). Встановлено, що після першого використання каталізатора початкова швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії безводним етанолом зменшується на 13–19 %. Характерним є те, що в таких межах початкова швидкість зберігається у чотирьох наступних дослідках.

Важливо наголосити, що після незначного зниження порівняно із першим використанням каталізатора значення конверсії тригліцеридів за 150 хв. реакції та початкової швидкості на 30 хв. залишаються практично незмінними під час наступних чотирьох дослідів із тим самим каталізатором, що дає змогу говорити про можливість його повторного використання.

Оскільки досліджений каталізатор трансестерифікації – цеоліт CaA, модифікований іонами Sn²⁺, виявив можливість повторного використання, важливо оцінити екологічність застосування як каталізаторів трансестерифікації цеолітів NaX, NaY і CaA та цеолітів NaX та CaA, модифікованих іонами двовалентних металів (Ni²⁺, Zn²⁺ і Sn²⁺).

За результатами досліджень, наведених у роботах [10, 11], визначено вплив виду каталізатора на такі показники сталості процесу трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії метанолом та етанолом як E-фактор, атомна ефективність, ефективність реакційної маси, масова інтенсивність і масова продуктивність та утилізація атомів. Вказані показники часто використовують для характеристики екологічності технологічних процесів.

Встановлено, що значення E-фактора при трансестерифікації тригліцеридів метанолом або етанолом істотно залежить від виду цеоліту (рис. 2). При використанні як каталізаторів цеолітів NaX і NaY значення E-фактора при метанолізі становить 0,081–0,087 без регенерування непрореагованого спирту і лише 0,023–0,029, тоді як при каталізі цеолітом CaA воно є істотно вищим, і становить 0,227 і 0,143 відповідно.

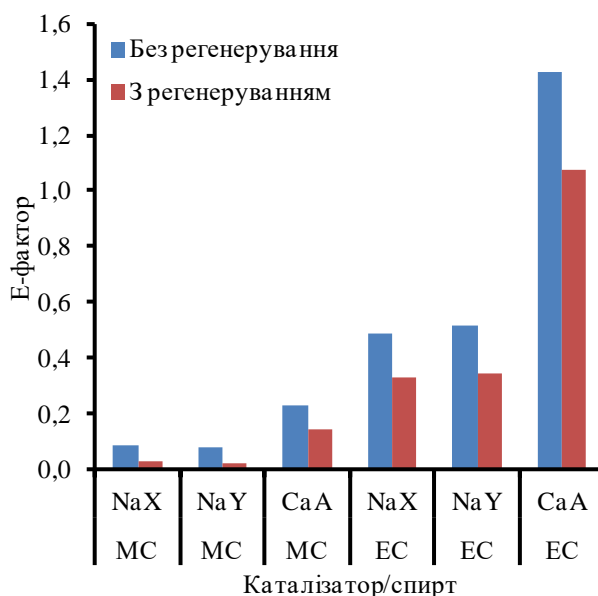


Рисунок 2 – Вплив виду цеоліту на значення E-фактора в реакції трансестерифікації тригліцеридів метанолом (MC) та етанолом (EC). Температура реакції – 333 К (метанол) і 348 К (етанол), мольне співвідношення тригліцериди : спирт – 1 : 4,7, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

При етанолізі значення E-фактора для усіх досліджених каталізаторів є істотно вищим і становить 0,484–1,428 без регенерування спирту та 0,327–1,074 за умови його регенерування та повернення у реакцію. Проте, як і при метанолізі тригліцеридів найвищі значення E-фактора спостерігаються при каталізі трансестерифікації тригліцеридів цеолітом CaA – 1,428 і 1,074, відповідно.

Модифікування цеолітів NaX і CaA іонами Ni²⁺, Zn²⁺ і Sn²⁺ істотно впливає на значення E-фактора (рис. 3). Зокрема застосування як каталізатора метанолізі тригліцеридів модифікованого іонами металів цеоліту NaX супроводжується зростанням значення E-фактора до 0,097–0,280 без регенерування спирту і до 0,027–0,185 за умови його регенерування. Такі результати свідчать про недоцільність такого модифікування. разом з тим модифікування цеоліту CaA іонами Ni²⁺ та Zn²⁺ дає змогу в реакції метанолізі отримати значення E-фактора близькі до тих, що спостерігаються при каталізі реакції не модифікованим цеолітом NaX (рис. 3), а модифікування іонами Sn²⁺ забезпечує значення E-фактора 0,067 без регенерування метанолу та 0,003 за умови його регенерування, що є краще за результати отримані при каталізі цеолітами NaX і NaY.

Результати отримані при трансестерифікації тригліцеридів етанолом у присутності цеолітів NaX і CaA, модифікованих іонами металів, свідчать, що застосування таких каталізаторів дає змогу знизити значення E-фактора за умови регенерування спирту до 0,007–0,009, що близько до результатів отриманих при метанолізі тригліцеридів.

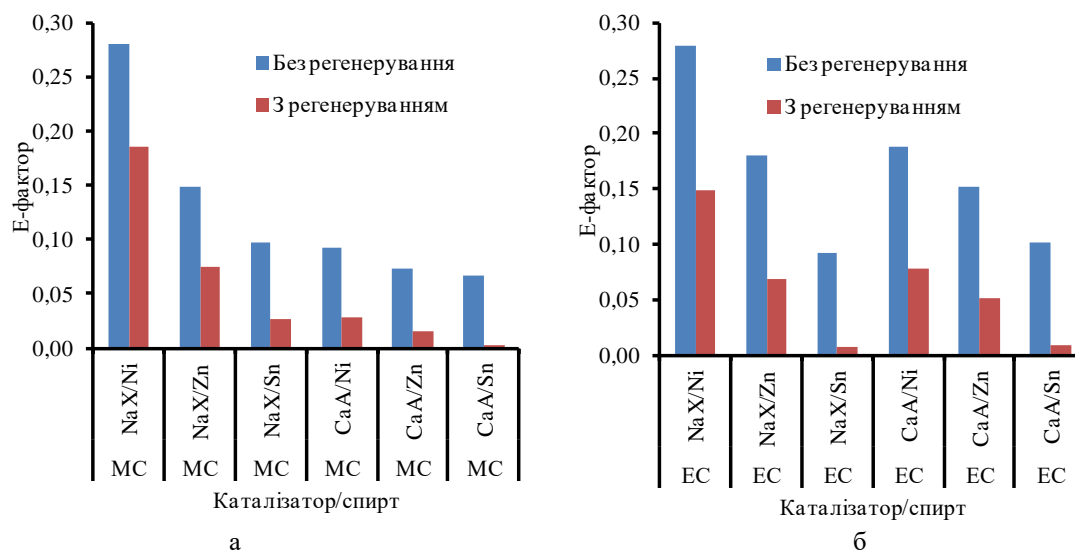


Рисунок 3 – Вплив виду цеоліту, модифікованого іонами металів, на значення Е-фактора в реакції трансестерифікації тригліцеридів метанолом (MC) та етанолом (EC). Температура реакції – 333 К (метанол), 348 К (етанол), мольне співвідношення тригліцериди : спирт – 1 : 4,7, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Характер залежності інших показників сталості процесу трансестерифікації тригліцеридів метанолом та етанолом схожий (табл. 1).

Таблиця 1

Залежність показників сталості процесу трансестерифікації тригліцеридів від виду цеоліту. 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	Атомна ефективність	Масова інтенсивність	Масова продуктивність	Ефективність реакційної маси		Використання атомів
				без регенерування спирту	з регенеруванням спирту	
Спирт – метанол						
NaX	88,0	1,087	92,0	92,0	97,2	97,2
NaY	88,5	1,081	92,5	92,5	97,7	97,7
CaA	78,4	1,227	81,5	81,5	87,5	87,5
NaX/Ni ²⁺	75,4	1,280	78,1	78,1	84,4	84,4
NaX/Zn ²⁺	83,9	1,149	87,0	87,0	93,0	93,0
NaX/Sn ²⁺	88,2	1,097	91,2	91,2	97,4	97,4
CaA/Ni ²⁺	88,1	1,092	91,5	91,5	97,3	97,3
CaA/Zn ²⁺	89,3	1,073	93,2	93,2	98,5	98,5
CaA/Sn ²⁺	90,5	1,067	93,8	93,8	99,7	99,7
Спирт – етанол						
NaX	66,2	1,484	67,4	67,4	75,3	75,3
NaY	65,2	1,513	66,1	66,1	74,4	74,4
CaA	40,7	2,428	41,2	41,2	48,2	48,2
NaX/Ni ²⁺	77,9	1,279	78,2	78,2	87,1	87,1
NaX/Zn ²⁺	84,5	1,181	84,7	84,7	93,6	93,6
NaX/Sn ²⁺	90,5	1,091	91,6	91,6	99,3	99,3
CaA/Ni ²⁺	83,7	1,187	84,2	84,2	92,8	92,8
CaA/Zn ²⁺	86,1	1,152	86,8	86,8	95,1	95,1
CaA/Sn ²⁺	90,2	1,102	90,7	90,7	99,1	99,1

Зокрема, застосування модифікованого NaX цеоліту у реакції метанолізу практично не впливає на показники сталості процесу трансестерифікації (табл. 1). При каталізі метанолізу модифікованим цеолітом CaA істотно зростає значення таких показників як атомна та масова ефективність, ефективність реакційної маси та використання атомів. Каталіз реакції етанолізу модифікованими цеолітами NaX і CaA дає змогу досягнути значно вищих значень показників сталості процесу. Особливо ефективним з точки зору впливу на показники сталості є модифікування цеоліту CaA іонами Sn²⁺. Цеоліт CaA, модифікований іонами Sn²⁺, забезпечує у реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом значення показників сталості, близькі до

тих, які спостерігаються при метанолізі, що свідчить про високу ефективність процесу з погляду екологічних показників.

Висновки.

1. Досліджено трансестерифікацію тригліцеридів етанолом у присутності цеоліту CaA, модифікованого іонами Sn²⁺, за умови його повторного використання та показано, що при п'ятиразовому використанні вказаного каталізатора конверсія тригліцеридів за 150 хв. реакції становить 96,2–97,4 %, що дає змогу використовувати його повторно.

2. Визначено вплив виду цеоліту – NaX, NaY і CaA – на показники сталості процесу трансестерифікації тригліцеридів метанолом та етанолом. Показано, що використання цеолітів NaX та NaY в реакціях метанолізу та етанолізу дає змогу досягнути найнижчих значень E-фактора та атомної ефективності, що свідчить про високу ефективність досліджених каталізаторів з екологічної точки зору. Зокрема значення E-фактора у реакції метанолізу за умови регенерування спирту у присутності цеолітів NaX та NaY становить лише 0,023 і 0,029, відповідно.

3. Визначено вплив цеолітів NaX і CaA, модифікованих іонами Ni²⁺, Zn²⁺ і Sn²⁺, на показники сталості трансестерифікації тригліцеридів спиртами C₁–C₂. Показано, що найбільше на показники сталості процесу метанолізу впливає модифікування цеоліту CaA іонами олова, а особливо ефективним з точки зору екологічності є застосування модифікованих цеолітів NaX і CaA в процесі етанолізу. Зокрема при каталізі метанолізу модифікованим іонами олова цеолітом CaA значення E-фактора становить лише 0,003, а при каталізі етанолізу цеолітами NaX і CaA, модифікованими іонами Sn²⁺, досягаються близькі до цього показника значення – 0,007 і 0,009, відповідно.

4. Показано, що модифікування цеоліту CaA іонами Sn²⁺ є ефективним як з точки зору досягнення високої конверсії тригліцеридів при його повторному використанні, так і з точки екологічних показників.

Література

1. Haigh, K.F., Abidin, S.Z., Saha, B., Vladisavljević, G.T. (2012). Pretreatment of Used Cooking Oil for the Preparation of Biodiesel Using Heterogeneous Catalysis. In: Starov, V., Griffiths, P. (eds) UK Colloids 2011. *Progress in Colloid and Polymer Science*, vol 139. Springer, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-28974-3_4.
2. Kraai, G., Schuur, Boelo, Zwol, F., Bovenkamp, H., Heeres, H.J. (2009). Novel highly integrated biodiesel production technology in a centrifugal contact separator. *Chemical Engineering Journal*, 154, 384-389. doi:10.1016/j.cej.2009.04.047.
3. Martinez-Guerra, E., Gude, V.G. (2017). Assessment of sustainability indicators for biodiesel production. *Applied Sciences*, 7(9), 869. doi:10.3390/app7090869.
4. 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.
5. 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 (K₂CO₃/SiO₂) Catalysts to Produce Fatty Acid Methyl Esters (FAME). *Energy and Power*, 4(1), 7–15. doi:10.5923/j.ep.2014040102.
6. MacLeod, C.S., Harvey, A.P., Lee, A.F., Wilson, K. (2008). Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 135(1-2), 63–70. doi:10.1016/j.cej.2007.04.014.
7. Lengyel, J., Cvengrošova, Z., Cvengroš, J. (2009). Transesterification of triacylglycerols over calcium oxide as heterogeneous catalyst, 51(3), 216–224.
8. Tan, Y.H., Abdullah, M.O., 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.
9. Chuah, L.F., Mohd Amin, M., Yusup, S., Raman, N., Bokhari, A., Klemeš, J.J., Alnarabiji, M.S. (2016). Influence of green catalyst on transesterification process using ultrasonic-assisted. *Journal of Cleaner Production*, 136, 14–22. doi:10.1016/j.jclepro.2016.05.003.
10. Мельник, Ю. Р., Маласняк, Р. М., Мельник, С. Р., Магорівська, Г. Я. (2025). Трансестерифікація тригліцеридів на цеолітах, модифікованих іонами двовалентних металів [Електронний ресурс]. *Наукові вісті Давіського університету*, 28. doi:10.33216/2222-3428-2024-28-5.
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., Mahorivska, H. (2023). The assessment of sustainability indicators for triglycerides transesterification with alcohols catalyzed by ion exchange resins. *Питання хімії та хімічної технології*, 4, 58–68. doi: 10.32434/0321-4095-2023-149-4-58-68.

References

1. Haigh, K.F., Abidin, S.Z., Saha, B., Vladisavljević, G.T. (2012). Pretreatment of Used Cooking Oil for the Preparation of Biodiesel Using Heterogeneous Catalysis. In: Starov, V., Griffiths, P. (eds) UK Colloids 2011. *Progress in Colloid and Polymer Science*, vol 139. Springer, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-28974-3_4.

2. Kraai, G., Schuur, Boelo, Zwol, F., Bovenkamp, H., Heeres, H.J. (2009). Novel highly integrated biodiesel production technology in a centrifugal contact separator. *Chemical Engineering Journal*, 154, 384-389. doi:10.1016/j.cej.2009.04.047.
3. Martinez-Guerra, E., Gude, V.G. (2017). Assessment of sustainability indicators for biodiesel production. *Applied Sciences*, 7(9), 869. doi:10.3390/app7090869.
4. 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.
5. 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.
6. MacLeod, C.S., Harvey, A.P., Lee, A.F., Wilson, K. (2008). Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 135(1-2), 63-70. doi:10.1016/j.cej.2007.04.014.
7. Lengyel, J., Cvengrošova, Z., Cvengroš, J. (2009). Transesterification of triacylglycerols over calcium oxide as heterogeneous catalyst, 51(3), 216-224.
8. Tan, Y.H., Abdullah, M.O., 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.
9. Chuah, L.F., Mohd Amin, M., Yusup, S., Raman, N., Bokhari, A., Klemeš, J.J., Alnarabiji, M.S. (2016). Influence of green catalyst on transesterification process using ultrasonic-assisted. *Journal of Cleaner Production*, 136, 14-22. doi:10.1016/j.jclepro.2016.05.003.
10. Melnyk, Yu. R., Malasniak, R. M., Melnyk, S. R., Mahorivska, H. Ya. (2025). Transesterifikatsiia tryhlitserydiv na tseolitakh, modyfikovanykh ionamy dvovalentnykh metaliv [Elektronnyi resurs]. *Naukovi visti Dalivskoho universytetu*, 28. doi:10.33216/2222-3428-2024-28-5.
11. Melnyk, Yu.R., Malasniak, R.M., Siryk, K.M., Melnyk, S. R. (2024). Transesterifikatsiia tryhlitserydiv alifatychnymy spyrtyamy na tseolitakh. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu "KhPI". Seriya: Novi rishennia v suchasnykh tekhnolohiiakh*, 2(20), 45-51. doi:10.20998/2413-4295.2024.02.07.
12. Melnyk, Yu., Melnyk, S., Mahorivska, H. (2023). The assessment of sustainability indicators for triglycerides transesterification with alcohols catalyzed by ion exchange resins. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii*, 4, 58-68. doi: 10.32434/0321-4095-2023-149-4-58-68.

The transesterification of sunflower oil triglycerides with methanol and ethanol catalyzed by CaA zeolite modified with Sn^{2+} ions was investigated, considering its potential for reuse. It was established that after five consecutive uses of the catalyst, the conversion of triglycerides after 150 minutes of reaction reached 96.2-97.4%, indicating the feasibility of reusing CaA zeolite as a transesterification catalyst. The influence of NaX, NaY, and CaA zeolites, as well as NaX and CaA zeolites modified with Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Sn^{2+} ions, on the sustainability indicators of the transesterification of triglycerides with methanol and ethanol was determined. It was found that in the presence of NaX and NaY zeolites in methanolysis and ethanolysis reactions, the minimum values of sustainability indicators such as the E-factor and atom economy were achieved. In particular, the E-factor values in the methanolysis reaction under alcohol regeneration conditions in the presence of NaX and NaY zeolites were 0.023 and 0.029, respectively. Catalysis of methanolysis using CaA zeolite modified with Sn^{2+} ions was found to significantly improve the sustainability indicators of transesterification. Specifically, the E-factor decreased by almost an order of magnitude compared with the values obtained using NaX and NaY zeolites, reaching only 0.003, which indicates high process efficiency from an environmental perspective. It was also established that the most environmentally effective approach is the use of NaX and CaA zeolites modified with Sn^{2+} ions in ethanolysis, since under these conditions the E-factor values (0.007 and 0.009, respectively) are comparable to those observed for methanolysis catalyzed by CaA zeolite modified with Sn^{2+} ions. Furthermore, it was demonstrated that the reuse of CaA zeolite modified with Sn^{2+} ions is effective both in achieving high conversion of sunflower oil triglycerides in their transesterification with ethanol and in maintaining favorable process sustainability indicators.

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

Маласняк Р.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.