

Роговий Ю.О., Мельник С.Р.

ГЕТЕРОГЕННІ КАТАЛІЗАТОРИ ЕСТЕРИФІКАЦІЇ ДИСТИЛЯТУ ВІЛЬНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ *n*-БУТИЛОВИМ СПИРТОМ

Бутилові естери вільних жирних кислот становлять важливу групу хімічних сполук та знаходять широке застосування в харчовій, фармацевтичній, косметичній та біоенергетичній промисловостях. Такі естери одержують естерифікацією вільних жирних кислот *n*-бутиловим спиртом у присутності кислотних каталізаторів, ферментативною естерифікацією, або ж трансестерифікацією тригліцеридів залежно від типу сировини, цільового продукту та умов процесу. Зважаючи на екологічні та економічні виклики сьогодення, особливу увагу привертає застосування гетерогенних каталізаторів, які забезпечують високу селективність утворення естерів, є термостійкими в реакції та придатними до багаторазового використання. Досліджено можливість застосування доступної на оліє-екстракційних підприємствах допоміжної сировини, яку використовують у виробництві, та яка за своєю природою може виявляти каталітичну дію. Також досліджено вплив вмісту цих допоміжних речовин у реакційному середовищі на закономірності естерифікації *n*-бутиловим спиртом вільних жирних кислот дистиляту дезодорації соняшникової олії. Як каталізатор використовували катіоніт KV-2-8, відбільну глину та відпрацьовану відбільну глину. Визначено вплив гетерогенних каталізаторів на перебіг реакції та встановлено оптимальні значення вмісту каталізатора в реакційній суміші за однакових співвідношення реагентів і температури реакції, за яких досягається максимальна конверсія 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. Показано, що за мольного співвідношення вільні жирні кислоти : *n*-бутанол – 1 : 2 і концентрації активних кислотних центрів каталізатора (відпрацьованої відбільної глини) $5,3 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ досягається конверсія вільних жирних кислот 95,1 %. Вміст гетерогенного каталізатора в розчині має важливе значення, оскільки концентрація його активних кислотних центрів впливає на конверсію вільних жирних кислот до естерів. Визначено, що відбільну глину торгової марки TAIKO ALFA 1G та відпрацьовану відбільну глину можна використовувати як каталізатор естерифікації вільних жирних кислот.

Ключові слова: естерифікація; естери; вільні жирні кислоти; дистилят; *n*-бутанол; каталіз; відбільна глина; іонообмінна смола.

Актуальність дослідження. Естери вільних жирних кислот (ВЖК) є похідними карбонових кислот, які широко використовують у різних галузях промисловості, зокрема для виробництва біопалива, 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]. Особливу увагу останнім часом привертають бутилові естери, які демонструють високу ефективність як компоненти альтернативного (екологічного) біодизелю, а також як екологічно безпечні розчинники в органічному синтезі. Фізико-хімічні параметри бутилових естерів ВЖК наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні параметри бутилових естерів ВЖК

Параметр	Характеристика
Агрегатний стан	Рідина з низькою в'язкістю
Температура кипіння	250–350 °С (залежно від довжини карбонового ланцюга)
Розчинність	Добре розчинні в органічних розчинниках (етанол, гексан, толуен)
Гідрофобність	Висока, водонерозчинні
Стабільність	Термічно стабільні, не гідролізують за нейтрального рН
Токсичність	Низька
Екологічність	Висока. Можна одержувати з відновлювальної сировини, зокрема з відходів олійного виробництва

Постановка проблеми. Бутилові естери ВЖК зазвичай одержують естерифікацією вільних жирних кислот *n*-бутиловим спиртом (БС) у присутності кислотних каталізаторів – як гомогенних (H₂SO₄), так і гетерогенних. З огляду на зростаючі вимоги до екологічної безпеки і ресурсоефективності актуальними є дослідження процесів синтезу естерів із застосуванням гетерогенних каталізаторів, які дають змогу знизити енергетичні витрати, спростити очищення готового продукту, а також забезпечити регенерацію та багаторазове використання каталізатора. Аналіз існуючих каталітичних систем процесу естерифікації показує, що на

сьогодні чимало досліджень присвячені як покращенню каталітичної дії традиційних каталізаторів, так і пошуку нових ефективних каталізаторів та інших методологій пришвидшення реакції естерифікації.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Для інтенсифікації синтезу естерів використовують як гомогенні, так і гетерогенні каталізatori [3–15]. Одним із поширених каталітичних способів одержання бутілових естерів жирних кислот є їх естерифікація з використанням концентрованої сульфатної кислоти або матеріалів, функціоналізованих сульфогрупами як каталізатора [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. Проте, суттєвими недоліками використання сульфатної кислоти є її корозійність, що може призвести до швидкого зношення обладнання, токсичність та витрати на її нейтралізацію.

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

У зв'язку з цим пошук оптимального рішення з використанням гетерогенних каталізаторів, насамперед придатних до регенерації, або ж каталізаторів багаторазового використання є актуальною задачею. За умови їх використання з практичної точки зору після перебігу гетерогенно-каталітичної реакції є можливість легко відділити каталізатор. Також, встановлено, що гетерогенні каталізatori, які мають мезопористу структуру, іонообмінні та полімерні каталізatori можуть бути застосовані до 10 разів зі збереженням задовільної конверсії жирних кислот [3, 16–17, 23]. Станом на сьогодні популярності набувають каталізatori 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].

Одним із варіантів каталізу реакції естерифікації вільних жирних кислот може бути застосування наявних на оліє-екстракційних заводах наявних допоміжних матеріалів, зокрема іонообмінних смол або відбільної глини, яка має мезопористу структуру та використовується в технологічному процесі очищення (відбілювання) олії та жирів.

Отже, пошук оптимального і практичного в застосуванні гетерогенного каталізатора, який використовується підприємством як допоміжна сировина, а також може бути застосований для забезпечення максимальної конверсії вільних жирних кислот із можливістю його повторного використання та забезпеченням мінімального впливу на довкілля є актуальним викликом.

Мета. Метою дослідження є визначення впливу гетерогенних каталізаторів на закономірності естерифікації *n*-бутіловим спиртом дистиляту вільних жирних кислот дезодорації соняшникової олії, а також встановлення оптимальних технологічних параметрів процесу для забезпечення максимального виходу бутілових естерів.

Експериментальна частина. Для дослідження закономірностей естерифікації використовували дистилят вільних жирних кислот із кислотним числом 108 мг КОН/г, отриманий у процесі дезодорації олії соняшникової на виробничому підрозділі «ЛЖК». Кислотне число дистиляту вільних жирних кислот використовували для розрахунку мольного співвідношення реагентів. Як інший реагент застосовували *n*-бутіловий спирт марки А із вмістом основної речовини 99,9 %. Як каталізatori естерифікації використовували сульфатну кислоту із вмістом основної речовини 96 % (для порівняння), кислотний катіоніт КУ-2-8, активовану відбільну глину ТАІКО АЛФА 1G та відпрацьовану відбільну глину ТАІКО АЛФА 1G.

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

Дослідження проводили за сталих температури та мольного співвідношення реагентів. Змінними параметрами були лише тип каталізатора і його вміст у реакційній суміші та відповідно концентрація активних центрів. Для зміщення рівноваги реакції в бік накопичення цільових продуктів утворену воду відганяли з реакційної суміші з фіксацією її кількості у водовідділювачі через певні проміжки часу. Завершення реакції характеризувала відсутність зміни кількості накопиченої в ньому реакційної води.

Перед початком реакції та по її завершенні визначали кислотне число реакційної суміші та розраховували конверсію (у %) вільних жирних кислот 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, відповідно, г.

Результати досліджень та їх обговорення. У попередніх дослідженнях встановлено, що за оптимальних температури (120 °С) і мольного співвідношення реагентів (ВЖК : БС – 1 : 2) та концентрації

гомогенного каталізатора (H_2SO_4) в реакційній суміші, яка становила $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³, досягається конверсія вільних жирних кислот 97,1 % [2].

З метою відтворення результатів естерифікації ВЖК *n*-бутиловим спиртом із гетерогенними каталізаторами за основу було прийнято визначені оптимальні умови експерименту з сульфатною кислотою. Оскільки оптимальна концентрація гомогенного каталізатора (H_2SO_4) в реакційній суміші становила $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³, то для забезпечення такого ж рівня кількості іонів, які можуть бути обміняні іонообмінною смолою в статичних умовах було виконано розрахунок статичної обмінної ємності для катіоніту КУ-2-8 або концентрації кислотних активних центрів відбільної глини. Таким чином, еквівалентна кількість гетерогенного каталізатора становить $4,6 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ у перерахунку на двоосновну сульфатну кислоту.

Статичну обмінну ємність (СОЕ) іоніту та концентрацію активних центрів відбільної глини (у ммоль/г) розраховували за формулою:

$$Q = \frac{(V \cdot K_1 - K \cdot V_1 \cdot K_2) \cdot C}{m(100 - W)} \cdot 100,$$

де V – об'єм робочого розчину, см³;

K – коефіцієнт, рівний відношенню об'єму робочого розчину до об'єму розчину, який взято на титрування;

V_1 – об'єм розчину, який використано на титрування проби робочого розчину по завершенню взаємодії з кислотними центрами іоніту (чи глини), см³;

m – маса іоніту (чи глини), г;

W – вологість іоніту (чи глини), %;

C – концентрація робочого розчину і розчину для титрування, моль/дм³

K_1 і K_2 – коефіцієнти поправки робочого розчину та розчину для титрування.

При використанні як каталізатора відпрацьованої відбільної глини до розрахунку брали поправку на наявність у ній жиру в кількості 29,2 %.

При використанні гетерогенних каталізаторів спостерігали дуже повільне накопичення водної фази в пастці Діна-Старка, що може свідчити про те, що даний тип каталізаторів є гідрофільним та зв'язує воду під час реакції. Відповідно, для досягнення максимальної конверсії вільних жирних кислот тривалість реакції з гетерогенними каталізаторами порівняно з каталізом сульфатною кислотою було збільшено до 240 хв.

Результати дослідження вказують, що застосування як каталізатора іонообмінної смоли КУ-2-8 у *H*-формі дає змогу досягнути максимальної конверсії вільних жирних кислот на рівні 74,1 %, при цьому кількість каталізатора, яка забезпечує таку конверсію, в 9 разів більша за розрахункову та становить $42,1 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ (з врахуванням СОЕ). Подальше збільшення концентрації каталізатора не дає очікуваного ефекту, а навпаки призводить до зниження конверсії вільних жирних кислот (рис. 1).

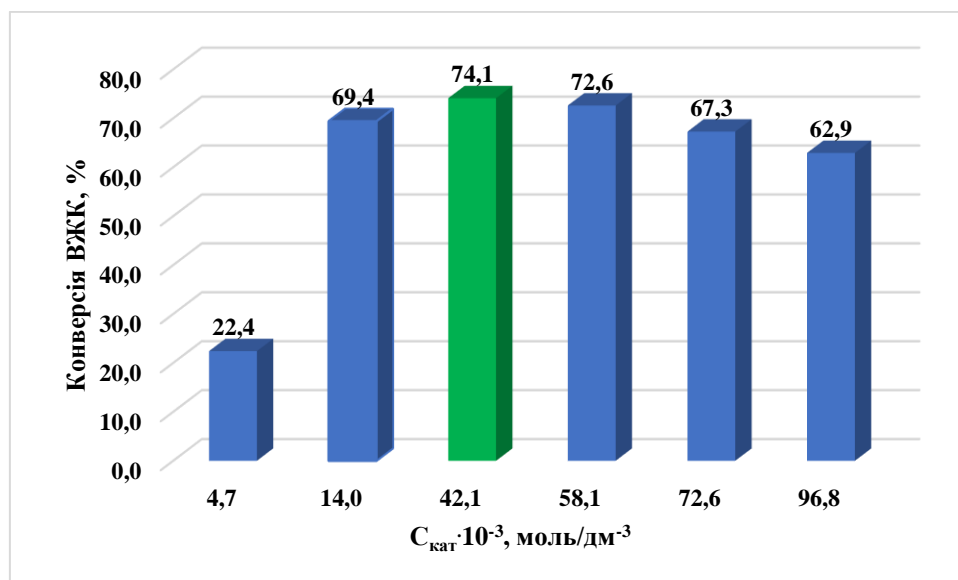


Рисунок 1 - Вплив концентрації каталізатора КУ-2-8 на конверсію вільних жирних кислот з *n*-бутиловим спиртом. ВЖК : БС – 1 : 2 (мол.). Час реакції – 240 хв. Температура реакції – 120 °С.

Використання відбільної глини ТАІКО ALFA 1G як гетерогенного каталізатора в розрахунковій кількості ($4,6 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³) також не забезпечує максимальної конверсії вільних жирних кислот. Проте, зі збільшенням концентрації активних центрів каталізатора в реакційній суміші вдвічі – до $8,5 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³, досягається конверсія ВЖК 94,3 %. Подальше збільшення концентрації активних центрів каталізатора в реакційній суміші призводить до зниження конверсії ВЖК по аналогії до проведених досліджень з іонообмінною смолою (рис. 2).

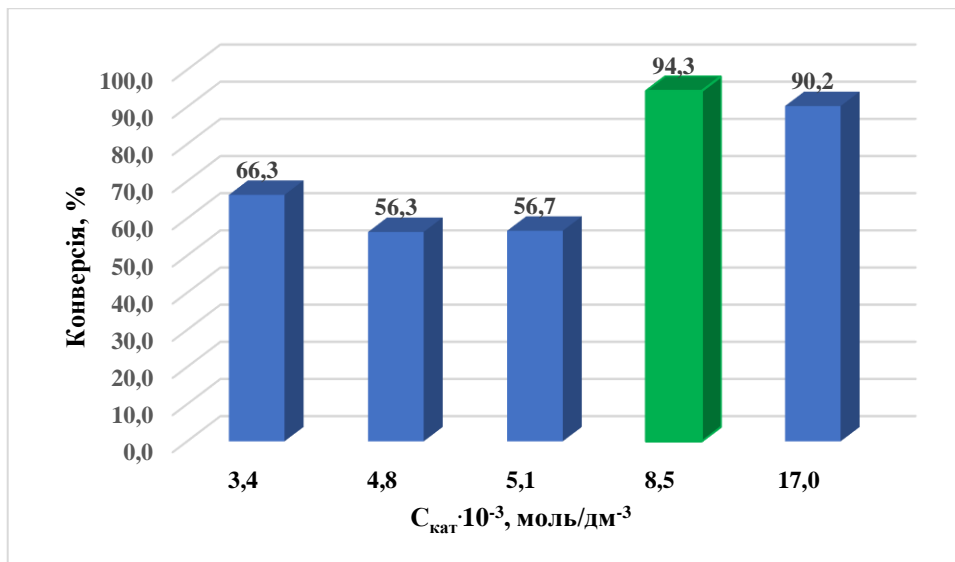


Рисунок 2 - Вплив концентрації каталізатора відбілена глина ТАІКО АLFA 1G на конверсію вільних жирних кислот з бутіловим спиртом. ВЖК : БС – 1 : 2 (мол.). Час реакції – 240 хв. Температура реакції – 120 °С.

Несподіваний результат на перебіг естерифікації вільних жирних кислот *n*-бутіловим спиртом дає застосування відпрацьованої відбіленої глини, де максимальне значення конверсії ВЖК (95,1 %) досягається за концентрації активних центрів каталізатора $5,3 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³, що лише в 1,2 рази більше розрахункового значення, що може свідчити про те, що на реакцію має вплив адсорбованих з олії домішок, зокрема й іонів металів, які як відомо також є каталізаторами естерифікації. При цьому, як і у двох попередніх випадках має місце зниження конверсії при подальшому збільшенні концентрації каталізатора (рис. 3).

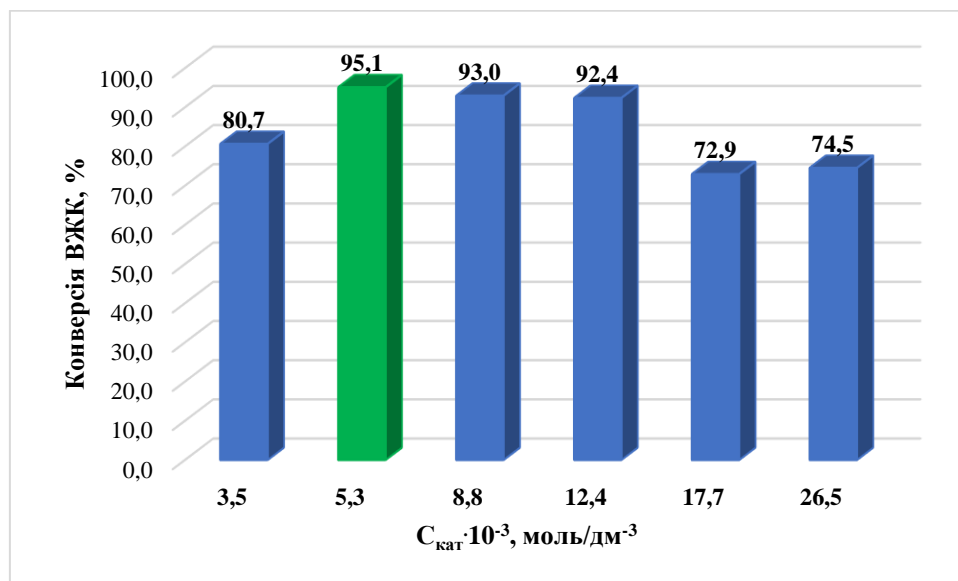


Рисунок 3. Вплив концентрації каталізатора відпрацьована відбілена глина ТАІКО АLFA 1G на конверсію вільних жирних кислот з бутіловим спиртом. ВЖК : БС – 1 : 2 (мол.). Час реакції – 240 хв. Температура реакції – 120 °С.

Враховуючи результати досліджень, можна стверджувати, що гетерогенні каталізатори є хорошою альтернативою гомогенному каталізатору (H_2SO_4). Відбілена глина, яка є допоміжним матеріалом оліе-екстракційних підприємств забезпечує прийнятний рівень конверсії вільних жирних кислот (94,3–95,1 %).

Висновки. Отже, тип та кількість каталізатора мають суттєвий вплив на конверсію вільних жирних кислот у реакції їх естерифікації з *n*-бутіловим спиртом. Як показали результати дослідження відбілену глину, яку використовують оліе-екстракційні підприємства або ж побічний продукт рафінації олії – відпрацьовану відбілену глину, можна використовувати як каталізатор естерифікації дистилату вільних жирних кислот. Оптимальним є рішення використання відпрацьованої відбіленої глини з концентрацією кислих активних центрів $5,3 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³, що забезпечує максимальний рівень конверсії ВЖК – 95,1 %. В свою чергу, використання відпрацьованої відбіленої глини для інших процесів зменшує потребу в її вивезенні та захороненні на спеціалізованих полігонах, що має немаловажний вплив на збереження довкілля. Отримані

результати можуть бути використані для технології синтезу бутилових естерів із побічних продуктів олійного виробництва, зокрема дистиляту дезодорації. Таким чином, визначено ефективність використання гетерогенних каталізаторів на основі допоміжної сировини оліе-екстракційних заводів у такій послідовності – іонообмінна смола КУ-2-8 < відбильна глина < відпрацьована відбильна глина.

Література

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](https://doi.org/10.15407/kataliz2020.29.011)
2. Роговий Ю. О., Мельник С. Р. Естерифікація дистиляту вільних жирних кислот n-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](https://doi.org/10.20998/2413-4295.2025.02.12)
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](https://doi.org/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 SnCl₂: A Kinetic Investigation. *Energies*. 2008. № 1. P. 79-92. doi: [10.3390/en1020079](https://doi.org/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](https://doi.org/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(118519). doi: [10.1016/j.fuel.2020.118519](https://doi.org/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(130574). doi: [10.1016/j.jclepro.2022.130574](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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 SO₄²⁻/ZrO₂ as catalyst. *Fuel*. 2020. № 276(118019). doi: [10.1016/j.fuel.2020.118019](https://doi.org/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](https://doi.org/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 Fe₂(SO₄)₃/C. *Chin. J. Chem. Eng.* 2009. № 17(1). P. 83-87. doi: [10.1016/S1004-9541\(09\)60037-9](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/10.1002/ceat.201700138)
17. Мельник С. Р., Старчевський Р. О., Мельник Ю. Р., Оржеховська О. Е., Магорівська 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](https://doi.org/10.20998/2413-4295.2020.04.17)
18. Martins F. P., Rodrigues F. A., Silva M. J. Fe₂(SO₄)₃-Catalyzed Levulinic Acid Esterification: Production of Fuel Bioadditives. *Energies*. 2018. № 11(5). P. 1263. doi: [10.3390/en11051263](https://doi.org/10.3390/en11051263)
19. Satyarathi 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](https://doi.org/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](https://doi.org/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. Article 12. doi: [10.2202/1542-6580.1930](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/10.23939/chcht12.02.158)
24. Pereira C. O., Portiño M., Henriques C. A., Zotin F. SnSO₄ 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](https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140267)

References

1. Zubenko S. O., Patryliak L. K. Sposoby oderzhannia butylovykh esteriv zhyrnykh kyslot: sohodennia ta perspektyvy. *Kataliz ta naftokhimiia*, 2020, Vol. 29, pp. 11-23. [doi:10.15407/kataliz2020.29.011](https://doi.org/10.15407/kataliz2020.29.011)
2. 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](https://doi.org/10.20998/2413-4295.2025.02.12)
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](https://doi.org/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 SnCl₂: A Kinetic Investigation. *Energies*, 2008, Vol. 1, pp. 79-92. [doi: 10.3390/en1020079](https://doi.org/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](https://doi.org/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 (118519). [doi: 10.1016/j.fuel.2020.118519](https://doi.org/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(130574). [doi: 10.1016/j.jclepro.2022.130574](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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 SO₄²⁻/ZrO₂ as catalyst. *Fuel*, 2020, Vol. 276, p. 118019. [doi: 10.1016/j.fuel.2020.118019](https://doi.org/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](https://doi.org/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 Fe₂(SO₄)₃/C. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2009, Vol. 17, no. 1, pp. P. 83-87. [doi: 10.1016/S1004-9541\(09\)60037-9](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/10.1002/ceat.201700138)
17. Melnyk S. R., Starchevskiy R. O., Melnyk Yu. R., Orzhekhovska O. E., Mahorivska H. Ya. Kinetychni ta tekhnolohichni aspekty oderzhannia butyloleatu v prysutnosti oksydiv metaliv. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu "KhPI". Seriya: Novi rishennia v suchasnykh tekhnolohiiakh*, 2020, Vol. 4, no. 6, pp. 114–121. [doi: 10.20998/2413-4295.2020.04.17](https://doi.org/10.20998/2413-4295.2020.04.17)
18. Martins F. P., Rodrigues F. A., Silva M. J. Fe₂(SO₄)₃-Catalyzed Levulinic Acid Esterification: Production of Fuel Bioadditives. *Energies*, 2018, Vol. 11, no. 5, p. 1263. [doi:10.3390/en11051263](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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, Article 12. [doi:10.2202/1542-6580.1930](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/10.23939/chcht12.02.158)
24. Pereira C. O., Portiño M., Henriques C. A., Zotin F. SnSO₄ 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](https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140267)

Free fatty acids butyl esters refer to a key group of chemical compounds and are widely used in food, pharmaceutical, cosmetic and bioenergy industries. Based on type of raw materials, product target parameters and technological process conditions the synthesis of these esters fulfilled by free fatty acids esterification with n-butyl alcohol in presence of acid catalysts, by means of enzymatic esterification or by triglycerides transesterification. Taking into consideration today's environmental and economic challenges, the key attention is focused on heterogenic catalyst usage, which provide high selectivity of ester formation, good thermostability during reaction process and reusability. The possibility of using auxiliary materials available at oil-extraction factories, which are used in production cycle, and which could have catalytical activity has been investigated. The influence of content of these auxiliary materials in the reaction medium on the regularities of esterification of free fatty acids contained in the sunflower oil deodorization distillate with n-butyl alcohol was also investigated. The cation exchange resin KU-2-8, bleaching earth and spent bleaching earth were used as a catalyst. The influence of heterogeneous catalysts on the reaction course was determined and established optimal amount of catalyst in reaction mixture at a constant ratio of reagents and reaction temperature at which the maximum conversion of free fatty acids contained in distillate is achieved. The reaction progress was monitored by accumulating of aqueous layer in the water separator and titrating the reaction products with alkali solution, followed by determining their acid number and calculation the free fatty acids conversion. It was shown, that at molar ratio of free fatty acids: butyl alcohol of 1: 2 and concentration of catalyst active acid centers (spent bleaching earth) of $5,3 \cdot 10^{-3}$ mol-L, a free fatty acids conversion of 95.1% is achieved. The heterogeneous catalyst content plays an import role, as active acids centers concentration impact the free fatty acid conversion. It has been determined that TAIKO ALFA 1G bleaching earth as well as spent bleaching earth could be used as catalyst of free fatty acid esterification.

Keywords: esterification; esters; free fatty acid; distillate; n-butyl alcohol; catalysis; bleaching earth; cation exchange resin .

Роговий Ю.О. – аспірант кафедри технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»

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

Стаття надійшла до редакції: 29.10.2025 р.

Стаття прийнята до друку: 11.11.2025 р.

Стаття опублікована: 09.12.2025 р.