

УДК 66.094.942

*Ю.Р. Мельник, А.А. Терін, С.Р. Мельник***ПОРІВНЯННЯ АКТИВНОСТІ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ У РЕАКЦІЇ
ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ ТРИГЛЦЕРИДІВ СПИРТАМИ C_1-C_4** **Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна**

Досліджено активність гетерогенних каталізаторів у реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії аліфатичними спиртами нормальної будови. Як гетерогенні каталізатори застосовували дрібнодисперсні оксиди ZnO, NiO, FeO, CuO та MnO. Для трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії використовували наступні аліфатичні спирти: метанол, етанол, пропан-1-ол та бутан-1-ол. Реакцію трансестерифікації проводили при мольному співвідношенні тригліцерид:спирт=1:6,5, вмісті каталізатора 0,25 мас.% та температурі 333 К (метанол) і 348 К (решта спиртів). За експериментальними даними встановлено ряди активності досліджених оксидів металів у реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії спиртами C_1-C_3 . Показано, що отримані ряди активності є практично ідентичними для вказаних спиртів. Виявлено, що характер кривих залежності конверсії від тривалості реакції є ідентичним для всіх досліджених аліфатичних спиртів при використанні вказаних гетерогенних каталізаторів. Встановлено, що використання найактивніших каталізаторів (ZnO та NiO) дозволяє за 150 хв реакції досягати конверсії тригліцеридів понад 95% при їх трансестерифікації спиртами C_1-C_3 . Оксиди заліза(II) і мангану(II) виявляють порівняно високу активність у реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії метанолом та етанолом. Однак при трансестерифікації пропан-1-олом конверсія тригліцеридів за 150 хв у їх присутності становить лише 86,7–91,1%. CuO виявляє найнижчу активність серед досліджених гетерогенних каталізаторів. Встановлено, що найбільша початкова швидкість реакції в присутності оксидів металів досягається при трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії метанолом. Швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії бутан-1-олом є на три порядки меншою, ніж іншими спиртами.

Ключові слова: трансестерифікація, тригліцериди, метанол, етанол, пропан-1-ол, бутан-1-ол, оксиди металів.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-99-105

Вступ

На даний час значна увага приділяється гетерогенним каталізаторам хімічних перетворень, перевагами яких поряд із забезпеченням високої швидкості реакції є також можливість їх виділення з реакційної суміші по завершенні процесу та подальшого багаторазового використання.

Як гетерогенні каталізатори трансестерифікації пропонують використовувати різні класи сполук. Зокрема, як гетерогенний каталізатор трансестерифікації ряду рослинних олій (пальмової, соняшникової, арахісової, кокосової, ріпа-

кової тощо) метанолом (МС) запропоновано використовувати кристалічний магній карбонат [1]. Було досліджено вплив низки технологічних параметрів на конверсію тригліцеридів (ТГ): тривалості реакції, мольного співвідношення ТГ:МС та вмісту каталізатора. Показано, що застосування цього каталізатора дозволяє досягнути конверсії тригліцеридів 80–95%.

У роботі [2] запропоновано використовувати як гетерогенний каталізатор трансестерифікації глюкозу, прожарену при 400°C у середовищі азоту та оброблену сульфатною кислотою. У її присутності при трансестерифікації відпра-

цьованої олії метанолом при 80°C і мольному співвідношенні ТГ:МС=1:10 за 5 год реакції конверсія тригліцеридів становить 95%.

Трансестерифікацію соєвої олії метанолом досліджено в присутності пористого алюміній-калій силікату $KAlSiO_4$ з нанесеним літій нітратом $LiNO_3$. Вказаний каталізатор дозволяє досягнути 100 %-ї конверсії ТГ [3].

Запропоновано [4] використовувати як каталізатори трансестерифікації нанесені на алюміній оксид гідроксиди літію, натрію або калію чи натрій або калій карбонати. Їх застосування забезпечує за 9 год реакції трансестерифікації олії канולי метанолом при 60°C і мольному співвідношенні ТГ:МС=1:(6–15) конверсію тригліцеридів 89,4%.

Трансестерифікацію пальмової олії метанолом досліджено в присутності калій карбонату, нанесеного на носій – кремній оксид (SiO_2). Встановлено, що при 20-ти кратному надлишку спирту та температурі реакції 60°C за 3 год конверсія ТГ досягає 98,1%. Досліджено вплив низки технологічних параметрів (вмісту каталізатора, вмісту активного компонента в каталізаторі, мольного співвідношення реагентів, температури тощо) на конверсію ТГ [5].

У роботі [6] досліджено трансестерифікацію тригліцеридів соняшникової олії спиртами C_2 – C_4 у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів. Встановлено, що вказані каталізатори є ефективними в реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом і пропан-1-олом.

Як каталізатор трансестерифікації олії ятрофи метанолом досліджено тверду супероснову – кальцій оксид. Вказаний каталізатор дозволяє досягнути конверсії тригліцеридів 93% за 2,5 год при температурі реакції 70°C та мольному співвідношенні ТГ:МС=1:9 [7].

Застосування як каталізатора кальцій оксиду, отриманого з відходів мушель морського гребінця в процесі трансестерифікації тригліцеридів пальмової олії метанолом, дозволяє за близьких до попередньої роботи умов (температура 65°C, мольне співвідношення ТГ:МС=1:9, тривалість реакції 3 год) досягнути близьких до наведених вище результатів – конверсія тригліцеридів становить 95,44% [8].

Для покращення техніко-економічних показників процесу трансестерифікації також застосовують різні способи обробки реакційної суміші чи каталізатора.

У роботі [9] на прикладі кальцій оксиду різного походження показано, що на активність

каталізатора в реакції трансестерифікації тригліцеридів метанолом впливає як походження каталізатора, так і спосіб його попереднього оброблення. Показано, що активування кальцій оксиду обробкою водою (з частковим перетворенням на гідроксид) є неефективним. Найкращі результати отримані при використанні каталізатора, активованого прожарюванням. Вказаний каталізатор дозволяє при 64–65°C та мольному співвідношенні ТГ:МС=1:9 за 4 год досягнути конверсії ТГ 97%.

Як каталізатор трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії метанолом пропонують застосовувати нанокристалічний магній оксид. Вказаний каталізатор при температурі 70°C та мольному співвідношенні ТГ:МС=1:4 за 40 хв забезпечує конверсію тригліцеридів 99%. Його перевагою також є можливість багаторазового застосування – він зберігає свою активність принаймні протягом п'яти циклів роботи [10].

Для трансестерифікації тваринних жирів метанолом запропоновано використовувати змішаний магній-алюміній оксид, одержаний прожарюванням магній-алюміній гідротальциту [11]. Цей каталізатор дозволяє досягнути конверсії тригліцеридів 98% при мольному співвідношенні ТГ:МС=1:30, температурі реакції 120°C та надлишковому тиску 0,7 МПа.

Як каталізатор трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії бутан-1-олом (БС) досліджено оксиди d-металів [12]. Показано, що оксиди цинку (ZnO) та нікелю (NiO) при температурі 110°C, вмісті каталізатора 0,25 мас.% та мольному співвідношенні ТГ:БС=1:15 забезпечують конверсію тригліцеридів понад 97%, а при підвищенні мольного надлишку спирту до 20-ти кратного досягається практично повна конверсія тригліцеридів.

Оксиди металів також виявляють високу активність у реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом (ЕС) [13]. Встановлено, що при мольному співвідношенні ТГ:ЕС=1:(3,8–4,1) та температурі 75°C у присутності найбільш активних із досліджених каталізаторів (ZnO та NiO) досягається конверсія тригліцеридів близько 95%.

Наведені літературні дані свідчать про перспективність та ефективність застосування гетерогенних каталізаторів, зокрема оксидів металів, у процесі трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій. Проте більшість робіт не містить порівняння активності різних каталізаторів у реакції трансестерифікації спиртів різної будови.

Тому актуальним є дослідження впливу різних оксидів металів на конверсію ТГ при їх трансестерифікації спиртами різної будови та порівняння активності вказаних каталізаторів у цій реакції.

Мета дослідження – порівняння активності оксидів металів як гетерогенних каталізаторів у реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії аліфатичними спиртами C_1 – C_4 нормальної будови.

Експериментальна частина

Використовували соняшкову олію (ДСТУ 4492:2017), метанол «х.ч.», етанол (ДСТУ 4221:2003), пропан-1-ол (ПС) «х.ч.» та бутан-1-ол «х.ч.». Перед використанням у реакції трансестерифікації етиловий спирт зневоднювали над прожареним сульфатом магнію до вмісту води не більше 0,05 об.%. Як каталізатори реакції трансестерифікації застосовували оксиди дво-валентних металів: цинку (ZnO), нікелю (NiO), заліза (FeO), міді (CuO) та мангану (MnO) (усі «х.ч.»).

Трансестерифікацію тригліцеридів соняшникової олії здійснювали в стаціонарних умовах. При використанні етанолу, пропан-1-олу та бутан-1-олу температура становила 348 К, а при застосуванні метанолу – 333 К. Вміст оксидів металів у реакційній суміші у всіх дослідах становив 0,25 мас.% від кількості завантажених на реакцію реагентів. Завантаження реагентів здійснювали за масою, для забезпечення необхідного мольного співвідношення між реагентами визначали середню молярну масу тригліцеридів соняшникової олії за числом омилення. Число омилення досліджуваної олії становило 201 ± 2 мг КОН/г, а її кислотне число $0,50 \pm 0,02$ мг КОН/г, що відповідає середній молярній масі кислот, які входять до складу тригліцеридів олії, 279 ± 2 г/моль. Розрахована за цими даними середня молярна маса тригліцеридів соняшникової олії становила 876 ± 6 г/моль. Мольне співвідношення ТГ:спирт становило 1:6,5, воно було обране з огляду на результати наших попередніх досліджень для забезпечення максимальної конверсії тригліцеридів рослинної олії. Реакцію трансестерифікації вели в тригорлій круглодонній колбі, обладнаній зворотним холодильником. Перемішування реакційної суміші здійснювали за допомогою магнітної мішалки. Через певний інтервал часу з реакційної суміші відбирали проби, в яких визначали вміст спирту.

Концентрацію спирту в реакційній суміші визначали за допомогою газорідного хрома-

тографа «ЛХМ–80» з детектором за теплопровідністю. Хроматографічний аналіз виконували за таких умов: колонка довжиною 2 м і діаметром 3 мм, заповнена носієм – Chromaton N-AW з нерухомою фазою 5% Silicone SE30, витрата газу-носія (гелію) – 3 дм³/год, сила струму на детекторі – 120 мА, об'єм аналізованої проби – 2 мкл. Температурний режим роботи хроматографа наведено в табл. 1. Похибка хроматографічного аналізу не перевищувала 6,4 відн.%.
Таблиця 1

Температурний режим хроматографічного аналізу спиртів C_1 – C_4

Спирт	Температура, К		
	випарника	термостату колонок	детектора
Метанол	483	343	443
Етанол, пропан-1-ол	483	353	443
Бутан-1-ол	503	393	493

За концентрацією спирту, визначеною хроматографічно, розраховували кількість прореагованих спирту і тригліцеридів (масу і концентрацію), а відтак – конверсію тригліцеридів (у перерахунку на вказану вище їхню середню молярну масу).

Початкову швидкість реакції трансестерифікації розраховували як швидкість витрати тригліцеридів за рівнянням

$$r = \frac{\Delta C_{\text{ТГ}}}{\Delta \tau},$$

де $\Delta C_{\text{ТГ}}$ – зміна концентрації тригліцеридів за певний інтервал часу, моль/л; $\Delta \tau$ – інтервал часу, за який розраховують швидкість реакції, с.

Оскільки початкова швидкість характеризує лише загальну кількість прореагованих естерних груп, то її значення використовували, насамперед, для якісної оцінки відносної активності досліджених каталізаторів.

Результати та обговорення

Встановлено, що характер залежності зміни конверсії ТГ з часом є ідентичним для всіх досліджених каталізаторів трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії метанолом, етанолом та пропан-1-олом. У початковий період реакції (30 хв) зміна конверсії тригліцеридів є максимальною і в присутності найактивніших каталізаторів (ZnO та NiO) становить 74,1–84,8% (рис. 1).

У процесі трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії метанолом, етанолом і пропан-1-олом за 150 хв реакції конверсія ТГ у при-

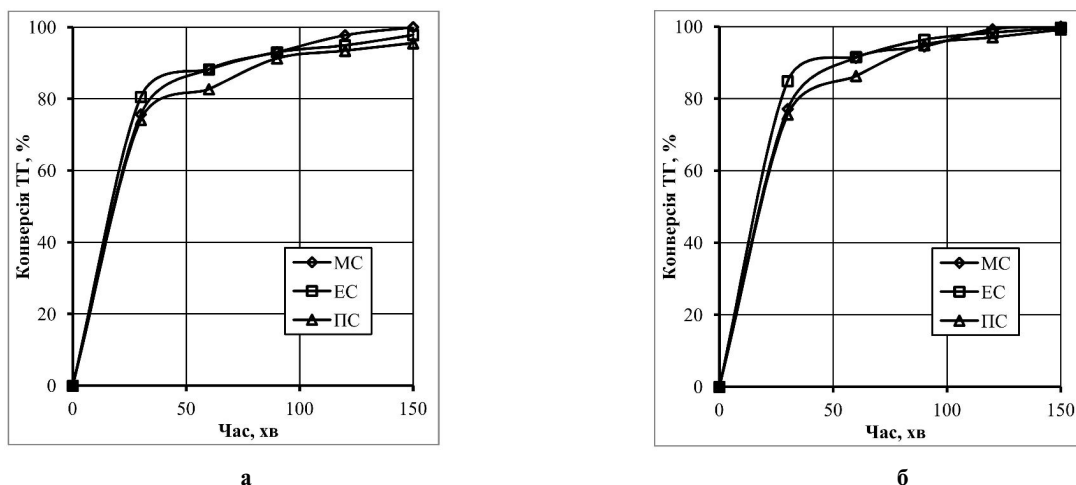


Рис. 1. Залежність конверсії ТГ соняшникової олії в реакції її трансестерифікації спиртами C_1-C_3 від часу. Катализатор: а – NiO, б – ZnO. Вміст катализатора 0,25 мас.%, мольне співвідношення ТГ:спирт=1:6,5; температура: MC – 333 К, EC і PC – 348 К

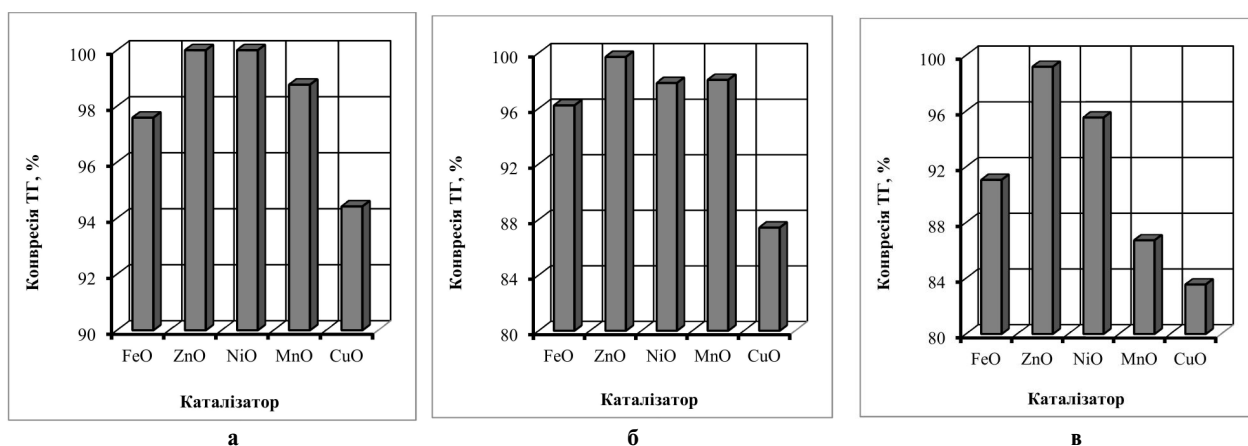


Рис. 2. Залежність конверсії ТГ соняшникової олії від виду катализатора. Спирт: а – MC, б – EC, в – PC. Тривалість реакції 150 хв, вміст оксиду металу 0,25 мас.%, температура: MC – 333 К, EC і PC – 348 К, мольне співвідношення ТГ:спирт=1:6,5

сутності ZnO перевищує 99%, а у присутності NiO – 95%. Найвища конверсія тригліцеридів досягається при трансестерифікації соняшникової олії метанолом (рис. 2,а), а найнижча – пропан-1-олом (рис 2,в).

Одержані результати свідчать про високу активність досліджених катализаторів у реакції трансестерифікації ТГ соняшникової олії спиртами C_1-C_3 .

Серед досліджених катализаторів найнижчу активність виявляє CuO (рис. 2). У присутності цього катализатора лише при взаємодії олії з метанолом досягається конверсія тригліцеридів ~95%. При використанні пропан-1-олу в присутності CuO конверсія тригліцеридів не перевищує 85%.

Оксиди FeO і MnO за своєю активністю

займають проміжне положення серед досліджених гетерогенних катализаторів. Втім, обидва вказаних катализатори є досить активними в реакції трансестерифікації тригліцеридів метанолом та етанолом: конверсія ТГ становить 97,6% і 96,2% (FeO) та 98,8% і 98,1% (MnO), відповідно. Катализ оксидами заліза(II) і мангану(II) реакції за участю пропан-1-олу дозволяє досягнути конверсії ТГ лише 91,1% та 86,7%, відповідно.

За значенням максимальної конверсії, яка досягається за 150 хв реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії спиртами C_1-C_3 , найвищу активність виявляють оксиди цинку та нікелю(II) (рис. 2), а найнижчу – оксид міді(II).

У процесі трансестерифікації тригліцеридів

Таблиця 2

Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації ТГ від виду каталізатора та виду аліфатичного спирту. Вміст каталізатора 0,25 мас.%

Каталізатор	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^4$, моль/($\text{дм}^3 \cdot \text{с}$)			
	Метанол (333 К)	Етанол (348 К)	Пропан-1-ол (348 К)	Бутан-1-ол (348 К)
FeO	4,0±0,1	3,1±0,2	2,7±0,1	0,0002
ZnO	4,1±0,1	3,6±0,1	3,0±0,2	–
NiO	4,0±0,1	3,5±0,1	3,0±0,2	–
MnO	4,0±0,1	3,2±0,2	2,5±0,1	–
CuO	3,9±0,1	2,8±0,2	2,4±0,1	–

соняшникової олії бутан-1-олом у присутності оксиду заліза(II) при 348 К та мольному співвідношенні ТГ:БС=1:6,5 конверсія ТГ за 30 хв реакції становить лише 0,1%, а за 150 хв – не перевищує 2,3%. Такі результати свідчать про значно нижчу реакційну здатність бутан-1-олу порівняно з іншими спиртами за однакових умов.

Отримані результати вказують на залежність конверсії тригліцеридів соняшникової олії в реакції їх трансестерифікації нижчими аліфатичними спиртами як від виду оксиду металу, так і від довжини ланцюга аліфатичного спирту. Зокрема, з її збільшенням, конверсія тригліцеридів соняшникової олії, досягнута за 150 хв реакції з відповідним спиртом у присутності досліджених оксидів металів, зменшується.

Встановлено, що за забезпеченням початкової швидкості реакції тригліцеридів зі спиртами C_1-C_3 досліджені оксиди металів можна розташувати в такі ряди:

- метанол: $\text{ZnO} \geq \text{NiO} \approx \text{FeO} \approx \text{MnO} \geq \text{CuO}$;
- етанол: $\text{ZnO} > \text{NiO} > \text{MnO} > \text{FeO} > \text{CuO}$;
- пропан-1-ол: $\text{ZnO} > \text{NiO} > \text{FeO} > \text{MnO} > \text{CuO}$.

Очевидно, що наведені ряди активності гетерогенних каталізаторів у реакції трансестерифікації соняшникової олії є практично однаковими. Як видно з табл. 2, найвища початкова швидкість реакції спостерігається при взаємодії тригліцеридів з метанолом. Також слід враховувати, що температура реакції між тригліцеридами і метанолом є на 15 К нижчою, що додатково підкреслює найвищу активність метилового спирту в реакції трансестерифікації, каталізованої оксидами металів.

Варто зазначити, що початкова швидкість реакції між тригліцеридами соняшникової олії та бутан-1-олом є на три порядки нижчою, ніж при їх взаємодії зі спиртами C_1-C_3 (табл. 2). Враховуючи результати наведені в роботі [12],

отримане значення початкової швидкості є очікуваним, але з метою порівняння відносної активності спиртів забезпечували умови реакції трансестерифікації аналогічні до тих, які використовували для етанолу і пропан-1-олу.

Одержані результати також вказують на те, що каталізатор, який забезпечує високу початкову швидкість реакції, дозволить досягнути вищої конверсії тригліцеридів за однаковий період часу, тобто, співвідношення між активністю досліджених оксидів металів і досягнутою конверсією тригліцеридів зберігається практично протягом усього процесу трансестерифікації.

Висновки

Встановлено ряди активності оксидів металів у реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії нижчими аліфатичними спиртами. Показано, що при трансестерифікації олії спиртами C_1-C_3 найвищу активність виявляють оксиди цинку та нікелю(II).

Виявлено, що при вмісті каталізаторів – оксидів цинку та нікелю(II), рівному 0,25 мас.%, мольному співвідношенні ТГ:спирт=1:6,5 та температурі 333 К (метанол) або 348 К (етанол чи пропан-1-ол) за 150 хв реакції досягається практично повна конверсія тригліцеридів, що становить 95,5–100%.

Показано, що існує кореляція між початковою швидкістю реакції трансестерифікації, яку забезпечує даний каталізатор, та максимальною конверсією тригліцеридів, досягнутою за певний момент часу.

Проведені дослідження вказують на те, що довжина вуглецевого ланцюга аліфатичного спирту впливає на кількісні показники реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії в присутності оксидів металів, такі як початкова швидкість трансестерифікації та конверсія ТГ, що досягається за певний час реакції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Crystalline* manganese carbonate a green catalyst for biodiesel production / Rao Y.R., Zubaidha P.K., Reddy J.N., Kondhare D.D., Sushma D.S. // *Green Sustainable Chem.* – 2012. – Vol.2. – P.14-20.
2. *Preparation* of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel / Zong M.-H., Duan Z.-Q., Lou W.-Y., Smith T.J., Wu H. // *Green Chem.* – 2007. – Vol.9. – P.434-437.
3. *Wen G., Yan Z.* Transesterification of soybean oil to biodiesel over kalsilite catalyst // *Front. Chem. Sci. Eng.* – 2011. – Vol.5. – P.325-329.
4. *Ilgem O., Akin A.N.* Development of alumina supported alkaline catalysts used for biodiesel production // *Turk. J. Chem.* – 2009. – Vol.33. – P.281-287.
5. *Transesterification* of palm oil by using silica loaded potassium carbonate (K_2CO_3/SiO_2) catalysts to produce fatty acid methyl esters (FAME) / Irmawati R., Shafizah I., Nur Sharina A., Abbastabar Ahangar H., Taufiq-Yap Y.H. // *Energy Power.* – 2014. – Vol.4. – No. 1. – P.7-15.
6. *Research* into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C_2-C_4 in the presence of ionites / Melnyk Yu., Melnyk S., Palyukh Z., Dzinyak B. // *Eas. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2018. – Vol.1/6. – No. 91. – P.10-16.
7. *Preparation* of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process / Huaping Z., Zongbin W., Yuanxiong C., Ping Z., Shijie D., Xiaohua L., Zongqiang M. // *Chin. J. Catal.* – 2006. – Vol.27. – P.391-396.
8. *Utilization* of scallop waste shell for biodiesel production from palm oil – optimization using Taguchi method / Buasri A., Worawanitchaphong P., Trongyong S., Loryuenyong V. // *APCBEE Proced.* – 2014. – Vol.8. – P.216-221.
9. *Lengyel J., Cvengrosova Z., Cvengros J.* Transesterification of triacylglycerols over calcium oxide as heterogeneous catalyst // *Pet. Coal.* – 2009. – Vol.51. – No. 3. – P.216-224.
10. *Sunflower* and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts / Verziu M., Cojocaru B., Hu J., Richards R., Ciuculescu C., Filip P., Parvulescu V.I. // *Green Chem.* – 2008. – Vol.10. – P.373-381.
11. *Transesterification* of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts / Liu Y., Lotero E., Goodwin J.G., Mo X. // *Appl. Catal. A.* – 2007. – Vol.331. – P.138-148.
12. *Melnyk Yu., Starchevskiy R., Melnyk S.* Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2019. – No. 4. – P.95-100.
13. *Melnyk Yu.R., Starchevskiy R.O., Melnyk S.R.* Transesterification of triglycerides by ethanol in the presence of metal oxides. *Bulletin of NTU «KhPI». Series: New Solutions in Modern Technologies.* – 2019. – Vol.5. – No. 1330. – P.132-138.

Надійшла до редакції 20.12.2019

COMPARISONS OF METAL OXIDES ACTIVITY IN THE TRANSESTERIFICATION OF TRIGLYCERIDES BY C_1-C_4 ALCOHOLS

*Yu. Melnyk *, A. Tierin, S. Melnyk*

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

* e-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua

The activity of heterogeneous catalysts for the transesterification reaction of sunflower oil triglycerides with aliphatic alcohols of normal structure was investigated in this work. Fine-dispersed oxides ZnO, NiO, FeO, CuO and MnO served as catalysts. The following aliphatic alcohols were used in the transesterification process of sunflower oil triglycerides: methanol, ethanol, propan-1-ol and butan-1-ol. The transesterification reaction was performed under the conditions as follows: the content catalyst of 0.25 wt.%, the triglycerides:alcohol molar ratio of 6.5:1 and the temperature of 333 K (methanol) or 348 K (ethanol, propan-1-ol and butan-1-ol). The investigated metal oxides were arranged in series according to their activity towards the transesterification reaction of sunflower oil triglycerides with C_1-C_3 alcohols. It was established that these series were practically the same for the mentioned alcohols. Similarity between the oil conversion curves of the reaction duration for C_1-C_3 aliphatic alcohols in the presence of all studied catalysts was shown. The use of the most active catalysts (ZnO and NiO) for the transesterification reaction of triglycerides with C_1-C_3 aliphatic alcohols allowed achieving the triglycerides conversion of more than 95% at the reaction duration of 2.5 h. Iron and manganese oxides exhibited relatively high catalytic activity in the transesterification reaction with aliphatic C_1-C_2 alcohols. However, the oil conversion was only 86.7–91.1% for the transesterification reaction by propan-1-ol in the presence of above-mentioned catalysts under the optimal conditions (reaction duration of 2.5 h). Copper oxide exhibited the lowest activity among all catalysts that were tested. The highest initial reaction rate in the presence of metal oxides was achieved in the transesterification of sunflower oil triglycerides by methanol. The reaction rate of triglycerides transesterification by butan-1-ol was by three orders of magnitude lower than that achieved by using of other alcohols.

Keywords: transesterification; triglyceride; methanol; ethanol; propan-1-ol; butan-1-ol; metal oxide.

REFERENCES

1. Rao Y.R., Zubaidha P.K., Reddy J.N., Kondhare D.D., Sushma D.S. Crystalline manganese carbonate a green catalyst for biodiesel production. *Green and Sustainable Chemistry*, 2012, vol. 2, pp. 14-20.
2. Zong M.-H., Duan Z.-Q., Lou W.-Y., Smith T.J., Wu H. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. *Green Chemistry*, 2007, vol. 9, pp. 434-437.
3. Wen G., Yan Z. Transesterification of soybean oil to biodiesel over kalsilite catalyst. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2011, vol. 5, pp. 325-329.
4. Ilgen O., Akin A.N. Development of alumina supported alkaline catalysts used for biodiesel production. *Turkish Journal of Chemistry*, 2009, vol. 33, pp. 281-287.
5. Irmawati R., Shafizah I., Nur Sharina A., Abbastabar Ahangar H., Taufiq-Yap Y.H. 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*, 2014, vol. 4, no. 1, pp. 7-15.
6. Melnyk Yu., Melnyk S., Palyukh Z., Dzinyak B. Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C_2-C_4 in the presence of ionites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2018, vol. 1/6, no. 91, pp. 10-16.
7. Huaping Z., Zongbin W., Yuanxiong C., Ping Z., Shijie D., Xiaohua L., Zongqiang M. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, vol. 27, pp. 391-396.
8. Buasri A., Worawanitchaphong P., Trongyong S., Loryuenyong V. Utilization of scallop waste shell for biodiesel production from palm oil – optimization using Taguchi method. *APCBEE Procedia*, 2014, vol. 8, pp. 216-221.
9. Lengyel J., Cvengrosova Z., Cvengros J. Transesterification of triacylglycerols over calcium oxide as heterogeneous catalyst. *Petroleum & Coal*, 2009, vol. 51, no. 3, pp. 216-224.
10. Verziu M., Cojocaru B., Hu J., Richards R., Ciuculescu C., Filip P., Parvulescu V.I. Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. *Green Chemistry*, 2008, vol. 10, pp. 373-381.
11. Liu Y., Lotero E., Goodwin J.G., Mo X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2007, vol. 331, pp. 138-148.
12. Melnyk Yu., Starchevskiy R., Melnyk S. Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 4, pp. 95-100.
13. Melnyk Yu.R., Starchevskiy R.O., Melnyk S.R. Transesterification of triglycerides by ethanol in the presence of metal oxides. *Bulletin of NTU «KhPI». Series: New Solutions in Modern Technologies*, 2019, vol. 5, no. 1330, pp. 132-138. (in Ukrainian).