

УДК 66.094.942

doi:10.20998/2413-4295.2021.02.16

## ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДІВ d-МЕТАЛІВ НА ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЮ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ

Ю. Р. МЕЛЬНИК<sup>1\*</sup>, С. Р. МЕЛЬНИК<sup>1</sup>, Г. Я. МАГОРІВСЬКА<sup>2</sup>, В. В. РЕУТСЬКИЙ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, УКРАЇНА

<sup>2</sup> кафедра хімічної технології силікатів, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, УКРАЇНА

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

**АНОТАЦІЯ** Досліджено фізико-хімічні властивості оксидів d-металів (NiO, CuO, MnO, FeO, PbO, ZnO), які є гетерогенними каталізаторами процесу трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом та бутан-1-олом. Для цих оксидів визначено доступну питому площу поверхні, поверхневу кислотність і основність та зміну водневого потенціалу суспензії каталізатора у воді. Доступну питому площу поверхні оксидів визначено титруванням їхньої водної суспензії розчином метиленового синього з відомою концентрацією, а їхню поверхневу кислотність та основність – зворотним титруванням зразків, оброблених водним розчином аміаку та оцтової кислоти, відповідно. Встановлено, що всі досліджені оксиди d-металів мають низьку питому площу поверхні – її значення знаходиться в межах 0,6–1,5 м<sup>2</sup>/г. Поверхнева кислотність та основність вказаних каталізаторів становить 0,13–0,27 ммоль/г та 0,019–0,066 ммоль/г, відповідно. Показано, що зміна водневого потенціалу водної суспензії досліджених каталізаторів відносно рН дистильованої води є найбільшою для NiO та ZnO і становить 0,6–0,65, тоді як для CuO ця зміна є найменшою і становить лише 0,3. Характер кривих зміни рН і значення рН суспензії оксидів у стані рівноваги свідчать про те, що для досліджених каталізаторів характерна наявність слабких кислотних центрів. Вказані характеристики каталізаторів порівняно з результатами, отриманими в процесі трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом та бутан-1-олом. Встановлено, що спостерігається кореляція між поверхневою кислотністю каталізатора і початковою швидкістю реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом. Одночасно така кореляція відсутня для поверхневої основності досліджених оксидів металів, що узгоджується з даними щодо каталізу реакції трансестерифікації тригліцеридів лише сильними основними активними центрами. Зроблено висновок, що реакція трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом та бутан-1-олом відбувається насамперед на слабких кислотних центрах оксидів d-металів.

**Ключові слова:** трансестерифікація; оксиди металів; питома площа поверхні; поверхнева кислотність; поверхнева основність.

## EFFECT OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF d-METAL OXIDES ON SUNFLOWER OIL TRANSESTERIFICATION

Yu. MELNYK<sup>1\*</sup>, S. MELNYK<sup>1</sup>, H. MAHORIVSKA<sup>2</sup>, V. REUTSKYY<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Organic Products Technology, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

<sup>2</sup> Department of Chemical Technology of Silicates, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

**ABSTRACT** The physicochemical indicators of d-metal oxides (NiO, CuO, MnO, FeO, PbO, ZnO) which are heterogeneous catalysts for the transesterification process of sunflower oil triglycerides by ethanol and butan-1-ol have been determined. The available specific surface area, surface acidity and basicity, as well as the hydrogen potential change of the catalyst suspension in water were determined for the oxides. The available specific surface area of the oxides was determined by titration of their aqueous suspension with a solution of methylene blue with a predetermined concentration. The surface acidity and basicity of the catalysts were determined by back titration of samples treated with an aqueous solution of ammonia and acetic acid, respectively. It was found that all investigated d-metal oxides have a low specific surface area. The value of specific surface area is in the range of 0.6-1.5 m<sup>2</sup>/g. The surface acidity and basicity of the catalysts is 0.13-0.27 mmol/g and 0.019-0.066 mmol/g, respectively. It is shown that the change in the aqueous suspension hydrogen potential of the investigated catalysts relative to the distilled water pH is maximum for NiO and ZnO and it is 0.6-0.65, while for CuO this change is the smallest and it is only 0.3. The character of the pH change curves and the pH values of the oxides suspension in equilibrium condition indicate the presence of weak acid sites in the studied catalysts. The indicated catalysts characteristics are compared with the results obtained in the transesterification process of sunflower oil triglycerides by ethanol and butan-1-ol. It was found that there is a correlation between the surface acidity of catalyst and the reaction initial rate of triglycerides transesterification by ethanol and butan-1-ol. At the same time, such a correlation is absent for the surface basicity of the catalysts. This is consistent with the data on the catalysis of the triglyceride transesterification reaction only by strong major active sites. It is concluded that the transesterification reaction of sunflower oil triglycerides by ethanol and butan-1-ol occurs predominantly on the weak acid centers of the d-metal oxides.

**Keywords:** transesterification; metal oxides; specific surface area; surface acidity; surface basicity

### Вступ

На сьогодні єдиними промисловими каталізаторами реакції трансестерифікації

тригліцеридів метанолом є гідроксиди або алкоксиди калію чи натрію. Хоча вказані каталізатори переважно застосовують у реакції метанолізу, вони виявляють

активність і в реакціях трансестерифікації тригліцеридів іншими аліфатичними спиртами, наприклад бутан-1-олом [1,2]. Оскільки вони мають істотні недоліки, триває інтенсивний пошук каталізаторів, які дадуть змогу здійснювати реакцію трансестерифікації із застосуванням сировини з високим вмістом вільних жирних кислот або води, а також будуть легко відділятися від реакційної суміші. Тому особлива увага зосереджена на дослідженні гетерогенних основних та кислотних каталізаторів.

Для вивчення закономірностей трансестерифікації тригліцеридів у присутності гетерогенних каталізаторів важливим є дослідження їхніх властивостей та встановлення взаємозв'язку цих властивостей і активності каталізатора в реакції. Встановлення такого взаємозв'язку дасть змогу прогнозувати можливість використання тих чи інших речовин як каталізаторів трансестерифікації.

У роботі [3] наведено результати дослідження метанолізу тригліцеридів ріпакової олії в присутності гетерогенних основних каталізаторів – гідроксидів літію, натрію чи калію, або карбонатів натрію чи калію, нанесених на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Для вказаних каталізаторів за допомогою індикаторів Гамета визначено їхню основність, а методом Бертрана-Еммета-Теллера – їхню питому поверхню. Авторами показано, що вихід метилових естерів знаходиться в чіткій кореляції з питомою основністю досліджених каталізаторів (ммоль/г).

Одержання метилових естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією пальмової олії в присутності карбонату калію нанесеного на оксид кремнію вивчено в роботі [4]. Авторами визначено залежність питомої поверхні каталізатора (методом Бертрана-Еммета-Теллера) та основності каталізатора (методом температурно-програмованої десорбції карбон (IV) оксиду) від кількості карбонату калію, нанесеного на носій. Показано, що основність каталізатора суттєво залежить від кількості нанесеного карбонату калію – зі збільшенням кількості нанесеного активного компоненту зростають основність каталізатора та кількість сильних основних центрів.

У роботі [5] показано, що частота оборотів каталізатора (turnover frequency, TOF) знаходиться в прямій залежності від сили його кислотних центрів. Водночас не спостерігається залежність між кислотністю каталізатора та його питомою продуктивністю. Авторами також показано, що запропоновані ними каталізатори на основі гетерополікислот виявляють схильність до вилуговування, і в реакційній системі одночасно спостерігається гомогенний та гетерогенний катализ.

Результати дослідження реакції трансестерифікації метилпальмітату триетаноламіном у присутності кальцій-алюміній гідроксикарбонату наведено в роботі [6]. Авторами визначені властивості каталізаторів, зокрема їхня питома поверхня. Проте

висновків про вплив властивостей каталізатора на його активність у роботі не зроблено.

Результати дослідження реакції естерифікації стеаринової, олеїнової та пальмітинової кислот спиртами  $\text{C}_1\text{--C}_4$  відображені в роботі [7]. Відомо, що кращими каталізаторами реакції естерифікації є кислоти Бренстеда. Авторами досліджені як каталізатори реакції естерифікації монтморилонітові глини. Для вказаних каталізаторів досліджено їхні властивості, зокрема визначено питому поверхню, пористість, кислотність (за Бренстедом та за Льюїсом) та силу кислотних центрів. Показано, що активність каталізаторів пропорційна до концентрації бренстедівських кислотних центрів та до їхньої сили.

Трансестерифікація відпрацьованої олії метанолом у присутності каталізаторів – гідротальцитів – досліджена в широкому інтервалі умов [8]. За допомогою індикаторів Гамета авторами встановлено, що основність кращих із досліджених каталізаторів є вищою за 11. Вказані каталізатори дають змогу за оптимальних умов досягати практично теоретичного виходу метилових естерів.

Естерифікацію пальмітинової кислоти метанолом досліджено за температури  $60\text{ }^\circ\text{C}$  у присутності сульфонованих органічних каталізаторів [9]. Як органічні каталізатори в роботі використано кополімери полівінілового спирту та сульфобурштинової кислоти і полістирену та дивінілбензену із сульфогрупами. Встановлено, що конверсія пальмітинової кислоти мало залежить від повної обмінної статичної ємності каталізатора. Таке явище автори пояснюють різним гідрофобно-гідрофільним балансом полімерних матриць досліджених каталізаторів.

Результати дослідження закономірностей трансестерифікації олії макаоби етанолом наведено в роботі [10]. Як каталізатори використано частково заміщені гетрополікислоти. Показано, що часткова заміна протонів у молекулі гетрополікислоти на іони олова веде до збільшення активності каталізатора. Авторами висловлене припущення, що зменшення кількості протонів у складі гетрополікислоти веде до збільшення їхньої рухливості та підвищення кислотності каталізатора за Бренстедом.

Трансестерифікацію відпрацьованої рослинної олії метанолом досліджено в присутності нанесеного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  каталізатора [11]. Авторами показано, що для переробки відпрацьованої олії каталізатор повинен мати оптимальне співвідношення основних та кислотних активних центрів. Характерним є те, що сильні основні центри не є гарантією високої активності каталізатора в реакції трансестерифікації – на таких центрах можлива незворотна адсорбція продуктів реакції.

Таким чином, у більшості робіт показано достатньо чітку кореляцію між такими властивостями каталізатора як його кислотність чи основність та активністю каталізатора в реакціях естерифікації та трансестерифікації.

В роботах [12-16] показано, що оксиди металів виявляють високу активність у реакціях трансестерифікації тригліцеридів олій спиртами С<sub>1</sub>–С<sub>4</sub> та естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом.

### Мета роботи

Метою роботи було визначення фізико-хімічних показників оксидів d-металів як каталізаторів трансестерифікації та естерифікації та їх співставлення з результатами, отриманими в присутності вказаних каталізаторів.

### Виклад основного матеріалу

У роботі досліджено такі оксиди d-металів: NiO, CuO, MnO, FeO, PbO, ZnO. Всі вказані оксиди мали ступінь чистоти «х.ч.».

Для досліджених оксидів d-металів визначали доступну питому площу поверхні та значення поверхневої кислотності та основності.

Доступну питому площу поверхні оксидів d-металів визначали методом адсорбції метиленового синього за методикою описаною в роботах [17,18]. За об'ємом розчину метиленового синього з відомою концентрацією, витраченого на титрування наважки досліджуваного оксиду d-металу розраховували питому площу поверхні каталізатора:

$$S_{num} = \frac{V_T \cdot N_A \cdot S_{MC} \cdot m_{MC}}{M_{MC} \cdot V_0 \cdot m_K} \quad (1)$$

де  $N_A$  – число Авогадро,  $6,023 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>,  $S_{MC}$  – площа однієї молекули метиленового синього,  $1,3 \cdot 10^{-18}$  м<sup>2</sup>;  $M_{MC}$  – молярна маса метиленового синього, 319,87 г/моль,  $m_{MC}$  – маса наважки метиленового синього, витрачена на приготування розчину для титрування, г,  $V_0$  – об'єм приготованого розчину метиленового синього, см<sup>3</sup>,  $V_T$  – об'єм розчину метиленового синього, витрачений на титрування, см<sup>3</sup>,  $m_K$  – маса наважки оксиду d-металу, г.

Для визначення кислотності та основності оксидів d-металу було розроблено окремі методики, для яких за основу було взято методику описану в роботах [19, 20]. Визначення концентрації кислотних та основних центрів ґрунтувалося на їх взаємодії з аміаком та оцтовою кислотою, відповідно. Вказані реагенти вносили у вигляді водних розчинів з відомою концентрацією. Для визначення кислотності наважку каталізатора витримували протягом 30 хв у відомому об'ємі водного розчину аміаку концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup>, після чого відбирали аліквотну частину та титрували її розчином сульфатної кислоти концентрацією 0,005 моль/дм<sup>3</sup> у присутності 1 %-го розчину фенолфталеїну. За значенням об'єму розчину сульфатної кислоти, витраченого на титрування, розраховували поверхневу кислотність каталізатора (моль/г каталізатора):

$$C_K = \frac{k \cdot (V_A \cdot C_A - V_{CK} \cdot C_{CK})}{1000 \cdot m_K} \quad (2)$$

де  $V_A$  – об'єм розчину аміаку, в якому витримували наважку каталізатора, см<sup>3</sup>,  $C_A$  – концентрація розчину аміаку, 0,01 моль/дм<sup>3</sup>,  $V_{CK}$  – об'єм розчину сульфатної кислоти, витрачений на титрування аліквотної частини розчину аміаку, см<sup>3</sup>,  $C_{CK}$  – концентрація розчину сульфатної кислоти, 0,005 моль/дм<sup>3</sup>,  $k$  – коефіцієнт, який враховує співвідношення об'єму розчину аміаку, в якому витримували наважку каталізатора, та розчину аміаку взятого на титрування,  $m_K$  – маса наважки оксиду металу, г.

За аналогічною методикою визначали основність досліджуваних каталізаторів. Наважку каталізатора витримували протягом 30 хв у відомому об'ємі розчину оцтової кислоти концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup>. Після цього відбирали аліквотну частину розчину та титрували його розчином гідроксиду натрію концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup> у присутності 1 %-го розчину фенолфталеїну. За значенням об'єму розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, розраховували поверхневу основність каталізатора (моль/г каталізатора):

$$C_O = \frac{k \cdot (V_{OK} \cdot C_{OK} - V_L \cdot C_L)}{1000 \cdot m_K} \quad (3)$$

де  $V_{OK}$  – об'єм розчину оцтової кислоти, в якому витримували наважку каталізатора, см<sup>3</sup>,  $C_{OK}$  – концентрація розчину оцтової кислоти, 0,01 моль/дм<sup>3</sup>,  $V_L$  – об'єм розчину гідроксиду натрію витрачений на титрування аліквотної частини розчину оцтової кислоти, см<sup>3</sup>,  $C_L$  – концентрація розчину гідроксиду натрію, 0,01 моль/дм<sup>3</sup>,  $k$  – коефіцієнт, який враховує співвідношення об'єму розчину оцтової кислоти, в якому витримували наважку каталізатора, та розчину оцтової кислоти взятого на титрування,  $m_K$  – маса наважки оксиду металу, г.

Для оцінки сили кислотних центрів використовували вимірювання зміни водневого потенціалу водної суспензії відповідного оксиду d-металу. Значення рН водної суспензії вимірювали за допомогою рН-метра рН-150МИ за методикою, описаною в роботі [21]. З цієї метою визначали рН дистильованої води (попередньо прокип'яченої та охолодженої без доступу повітря для вилучення розчиненого СО<sub>2</sub>), відтак при інтенсивному перемішуванні в дистильовану воду вносили наважку каталізатора та вимірювали зміну рН отриманої суспензії в часі.

За результатами досліджень встановлено, що питома площа поверхні всіх каталізаторів – оксидів d-металів, має низькі значення (табл. 1). Найменша питома площа поверхні характерна для PbO і CuO, у присутності яких також спостерігаються й низькі значення початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії тригліцеридів [13,14].

Найбільша питома площа поверхні характерна для оксидів d-металів, які забезпечують високу початкову швидкість реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом та бутан-1-олом та найвищі значення конверсії тригліцеридів [13,14].

Таблиця 1 – Фізико-хімічні властивості оксидів d-металів – каталізаторів трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом та бутан-1-олом

| Каталізатор | Питома площа поверхні, м <sup>2</sup> /г | Поверхнева кислотність каталізатора, ммоль/г | Поверхнева основність каталізатора, ммоль/г |
|-------------|--|--|---|
| PbO         | 0,6                                      | 0,14   | 0,019                                       |
| FeO         | 1,1                                      | 0,17   | 0,054                                       |
| CuO         | 0,7                                      | 0,13   | 0,035                                       |
| MnO         | 0,9                                      | 0,27   | 0,065                                       |
| NiO         | 1,2                                      | 0,20   | 0,066                                       |
| ZnO         | 1,5                                      | 0,22   | 0,066                                       |

Значення поверхневої кислотності досліджених оксидів d-металів відрізняються практично в два рази (табл. 1). Найвища поверхнева кислотність спостерігається для MnO, а найнижча кислотність характерна для PbO і CuO.

Поверхнева основність досліджених каталізаторів є істотно нижчою, ніж їхня поверхнева кислотність (табл. 1). Як і в попередніх випадках найнижче значення поверхневої основності характерне для PbO і CuO, тоді як решта оксидів металів характеризуються близькою або практично однаковою поверхневою основністю. Разом з тим для цих оксидів характерна основність практично в 2–3 рази вища ніж для PbO і CuO.

Для оцінки сили кислотних та основних центрів каталізаторів визначали зміну водневого потенціалу водної суспензії оксиду d-металу (рис. 1).

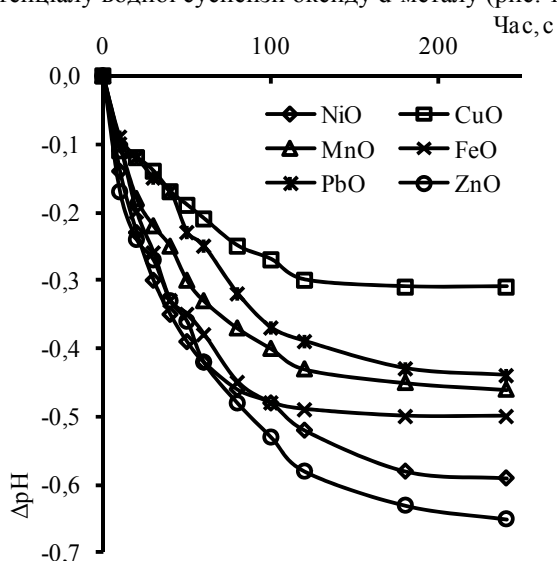


Рис. 1 – Зміна водневого потенціалу суспензії каталізатора оксиду d-металу з часом. Момент внесення каталізатора прийнято за 0 с

Встановлено, що водневий потенціал суспензії всіх досліджених оксидів d-металів різко знижується протягом перших 100 с після їх занурення в дистильовану воду. У подальшому до 240 с він практично не змінюється або змінюється незначно (оксиди цинку та нікелю) (рис.1).

Встановлено, що найменше змінюється відносно початкового водневого потенціалу дистильованої води рН водної суспензії CuO – значення водневого потенціалу знижується приблизно на 0,3. Водночас, зміна значення рН водної суспензії NiO та ZnO досягає 0,6 та 0,65 відповідно (рис. 1).

Відносно тривалий час встановлення рівноваги та значення рН водної суспензії оксиду d-металу в стані рівноваги свідчать про наявність на поверхні досліджених каталізаторів слабких кислотних центрів.

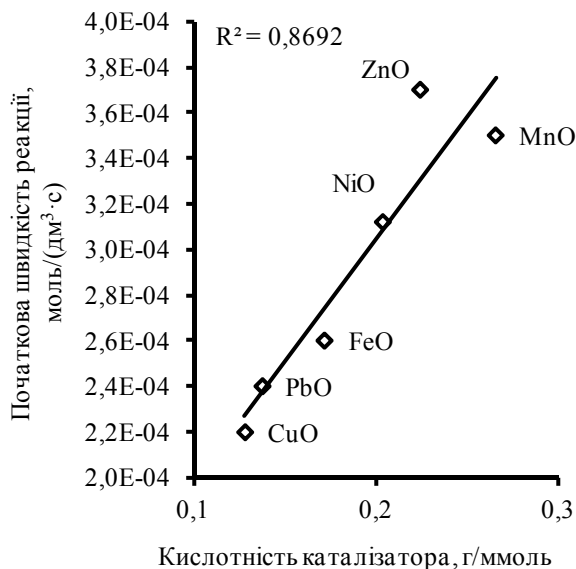
### Обговорення результатів

Отримані характеристики оксидів d-металів, зокрема значення питомої площі поверхні каталізаторів та їхньої поверхневої кислотності й основності співставлено з початковою швидкістю реакції та конверсією тригліцеридів, досягнутими в процесі трансестерифікації соняшникової олії етанолом і бутан-1-олом [13-15]. Встановлено, що існує достатньо чітка кореляція між поверхневою кислотністю досліджених оксидів металів та початковою швидкістю реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом (рис. 2а), про що свідчить високе значення коефіцієнта достовірності апроксимації R<sup>2</sup> (вказано на графіку).

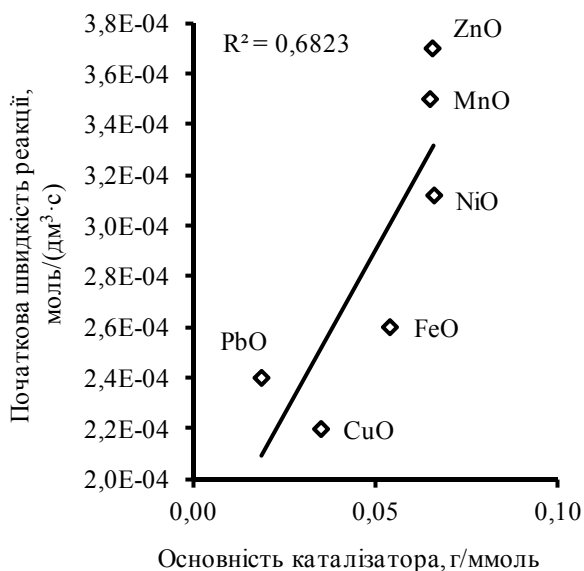
Каталізатори, для яких властиві низькі значення поверхневої кислотності – PbO і CuO, забезпечують найнижчу швидкість реакції трансестерифікації. Водночас, ZnO та MnO, поверхнева кислотність яких є найвищою (табл. 1), у реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом дають змогу досягнути найвищих значень початкової швидкості реакції (рис. 2, а).

Разом з тим, при співставленні значень початкової швидкості реакції трансестерифікації з поверхневою основністю досліджених каталізаторів не спостерігається чіткої кореляції (рис. 2, б). Такі результати можна пояснити тим, що основний каталіз реакції трансестерифікації зумовлений, перш за все, наявністю на поверхні каталізатора сильних основних центрів, а досліджені каталізатори характеризуються наявністю лише слабких основних центрів, які не можуть бути ефективними каталізаторами реакції трансестерифікації. Про це свідчить зміна рН суспензії оксидів d-металів (рис. 1).

Порівняння результатів, отриманих під час трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії бутан-1-олом, з визначеними характеристиками каталізаторів також вказує на чітку залежність початкової швидкості реакції від поверхневої кислотності каталізатора (рис. 3, а).



а

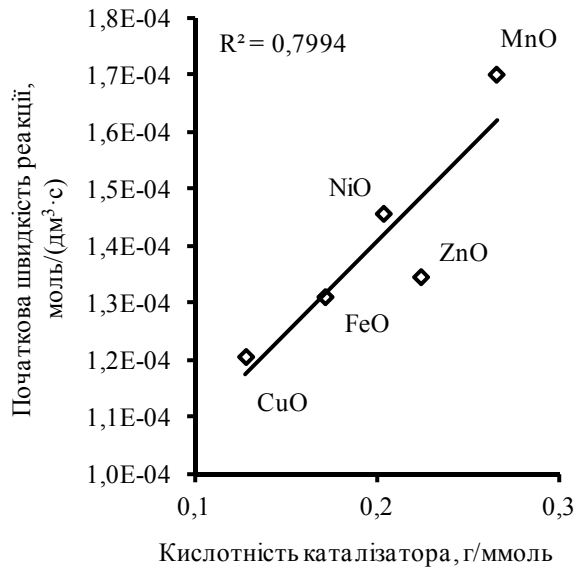


б

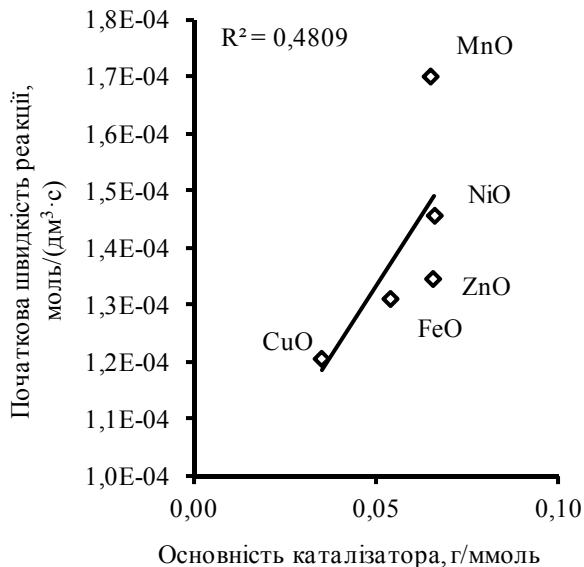
Рис. 2 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом [13, 14] від поверхневої кислотності (а) та поверхневої основності (б) каталізатора

Кореляція між значенням початкової швидкості реакції взаємодії тригліцеридів з бутан-1-олом та поверхневої основності досліджених каталізаторів також не спостерігається (рис. 3, б).

Отримані результати вказують, що реакція трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом у присутності досліджених оксидів d-металів відбувається насамперед на слабких кислотних центрах, а отже за механізмом кислотного каталізу.



а



б

Рис. 3 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом [15] від поверхневої кислотності (а) та поверхневої основності (б) каталізатора

Щодо конверсії тригліцеридів яка досягається в присутності того чи іншого дослідженого оксиду металу, то можна стверджувати про відсутність чіткої кореляції між її значенням та визначеними для вказаного каталізатора значеннями питомої кислотності чи основності.

### Висновки

Одержані результати досліджень показують, що всі вивчені оксиди металів – каталізатори реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом або бутан-1-олом характеризуються

низькою доступною питомою площею поверхні, значення якої знаходиться в межах 0,6–1,5 м<sup>2</sup>/г. Питома поверхнева кислотність та основність досліджених оксидів металів знаходиться в межах 0,13–0,27 ммоль/г та 0,019–0,066 ммоль/г.

Порівняння отриманих характеристик оксидів металів із результатами їх застосування в реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом або бутан-1-олом дало змогу зробити висновок про чітку кореляцію між поверхневою кислотністю досліджених каталізаторів та початковою швидкістю реакції трансестерифікації. Закономірною є відсутність такої кореляції між питомою основністю поверхні та початковою швидкістю, оскільки основний каталіз реакції трансестерифікації відбувається лише на сильних основних центрах.

Зроблено висновок про те, що при використанні вказаних оксидів d-металів, каталіз реакції трансестерифікації відбувається на їхніх слабких кислотних активних центрах.

#### Список літератури

1. Patrylak L. K., Zubenko S. O., Konovalov S. V., Povazhnyi V. A. Alkaline transesterification of sunflower oil triglycerides by butanol-1 over potassium hydroxide and alkoxides catalysts. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. № 5. P. 93-103. doi:10.32434/0321-4095-2019-126-5-93-103.
2. Патриляк Л. К., Зубенко С. О., Коновалов С. В. Переестерифікація ріпакової олії бутанолом на лужних каталізаторах. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. № 5. P. 125-130. doi:10.32434/0321-4095-2019-126-5-93-103.
3. Ilgen O., Akin A. Development of Alumina Supported Alkaline Catalysts Used for Biodiesel Production. *Turkish Journal of Chemistry*. 2009. № 33. P. 281-287. doi:10.3906/kim-0809-29.
4. 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) Catalysts to Produce Fatty Acid Methyl Esters (FAME). *Energy and Power*. 2014. № 1(4). P. 7-15. doi: 10.5923/j.ep.20140401.02.
5. Alsalmeh A., Kozhevnikova E. F., Kozhevnikov I. V. Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. *Applied Catalysis A: General*. 2008. № 349(1-2). P. 170–176. doi:10.1016/j.apcata.2008.07.027.
6. Aziz H. A., Aroua M. K., Yusoff R., Abas N. A., Idris Z., Hassan H. A. Production of Palm-Based Esteramine Through Heterogeneous Catalysis. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2015. № 19(1). P. 11–18. doi: 10.1007/s11743-015-1736-0.
7. Bouguerra Neji S., Trabelsi M., Frikha M. Esterification of Fatty Acids with Short-Chain Alcohols over Commercial Acid Clays in a Semi-Continuous Reactor. *Energies*. 2009. № 2(4). P. 1107–1117. doi: 10.3390/en20401107.
8. Brito A., Borges M. E., Garín M., Hernández A. Biodiesel Production from Waste Oil Using Mg–Al Layered Double Hydroxide Catalysts. *Energy & Fuels*. 2009. № 23(6). P. 2952–2958. doi: 10.1021/ef801086p.
9. Caetano C. S., Guerreiro L., Fonseca I. M., Ramos A., Vital J., Castanheiro J. E. Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups. *Applied Catalysis A: General*. 2009. № 359(1-2). P. 41–46. doi: 10.1016/j.apcata.2009.02.028.
10. Da Silva M. J., Vilanculo C. B., Teixeira M. G., Julio A. A. Catalysis of vegetable oil transesterification by Sn(II)-exchanged Keggin heteropolyacids: bifunctional solid acid catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2017. № 122(2). P. 1011–1030. doi: 10.1007/s11144-017-1258-z.
11. Farooq M., Ramli A., Naeem A., Saleem Khan, M. Effect of different metal oxides on the catalytic activity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO supported bifunctional heterogeneous catalyst in biodiesel production from WCO. *RSC Advances*. 2016. № 2(6). P. 872–881. doi: 10.1039/C5RA18146A.
12. Melnyk Yu., Starchevskiy R. Heterogeneous catalytic transesterification of glycerol trioleate in the field of ultrasonic waves. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. 2016. № 42(1214). P. 188–192. doi: 10.20998/2413-4295.2016.42.30.
13. Melnyk Yu., Starchevskiy R., Melnyk S. Transesterification of triglycerides by ethanol in the presence of metal oxides. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. 2019. № 5(1330). P. 132-138. doi: 10.20998/2413-4295.2019.05.17.
14. Melnyk Yu., Starchevskiy R., Melnyk S. Technological Aspects of Vegetable Oils Transesterification with Ethanol in the Presence of Metal Oxides. *Kemija u industriji*. 2020. № 69. P. 365-370. doi: 10.15255/KUI.2019.059.
15. 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. № 4. P. 95-100. doi: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-95-100.
16. Melnyk S., Starchevskyy R., Melnyk Y., Orzhekhovska O., Mahorivska H. Kinetic and technological aspects of butyloleate production in the presence of metal oxides. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. 2020. № 4(6). P. 114-121. doi: 10.20998/2413-4295.2020.04.17.
17. Yurkselen Y., Kaya A. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Engineering Geology*. 2008. № 102. P. 38-45. doi: 10.1016/j.enggeo.2008.07.002.
18. Santamaria J. C., Klein K. A., Wang Y. H. Prencke E. Specific surface: determination and relevance. *Canadian Geochemical Journal*. 2002. № 39. P. 233-241. doi: 10.1139/t01-077.
19. Wang Y., Du B., Liu J., Shi B., Wang D., Tang H. Study on the pore surface fractal dimension and surface acid–base properties of natural particles around Guanting reservoir. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007. № 307(1-3). P. 16–27. doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.04.055.
20. Prélot B., Lantenois S., Nedellec Y., Lindheimer M., Douillard J.-M., Zajac J. The difference between the surface reactivity of amorphous silica in the gas and liquid phase due to material porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. № 355(1-3). P. 67–74. doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.11.035
21. Минакова Т. С. *Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел*. Томск: Издательство Томского университета, 2007. 284 с.

### References (transliterated)

1. Patrylak L. K., Zubenko S. O., Konovalov S. V., Povazhnyi V. A. Alkaline transesterification of sunflower oil triglycerides by butanol-1 over potassium hydroxide and alkoxides catalysts. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2019, no.5, pp. 93-103, doi:10.32434/0321-4095-2019-126-5-93-103.
2. Patryliak L. K., Zubenko S. O., Konovalov S. V. Pereesteryfikatsiia ripakovoii olii butanolom na luzhnykh katalizatorakh. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2018, no.5, pp. 125-130, doi:10.32434/0321-4095-2019-126-5-93-103.
3. Ilgen O., Akin A. Development of Alumina Supported Alkaline Catalysts Used for Biodiesel Production. *Turkish Journal of Chemistry*, 2009, no.33, pp. 281-287, doi:10.3906/kim-0809-29.
4. 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, no.1(4), pp. 7-15, doi: 10.5923/j.ep.20140401.02.
5. Alsalme A., Kozhevnikova E. F., Kozhevnikov I. V. Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. *Applied Catalysis A: General*, 2008, no. 349(1-2), pp. 170-176, doi: 10.1016/j.apcata.2008.07.027.
6. Aziz H.A., Aroua M. K., Yusoff R., Abas N. A., Idris Z., Hassan H.A. Production of Palm-Based Esteramine Through Heterogeneous Catalysis. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2015, no.19(1), pp. 11-18, doi:10.1007/s11743-015-1736-0.
7. Bouguerra Neji S., Trabelsi M., Frikha M. Esterification of Fatty Acids with Short-Chain Alcohols over Commercial Acid Clays in a Semi-Continuous Reactor. *Energies*, 2009, no.2(4), pp. 1107-1117, doi:10.3390/en20401107.
8. Brito A., Borges M. E., Garin M., Hernández A. Biodiesel Production from Waste Oil Using Mg-Al Layered Double Hydroxide Catalysts. *Energy & Fuels*, 2009, no.23(6), pp. 2952-2958, doi:10.1021/ef801086p.
9. Caetano C. S., Guerreiro L., Fonseca I.M., Ramos A., Vital J., Castanheiro J.E. Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups. *Applied Catalysis A: General*, 2009, no. 359(1-2), pp. 41-46, doi: 10.1016/j.apcata.2009.02.028.
10. Da Silva M. J., Vilanculo C.B., Teixeira M. G., Julio A. A. Catalysis of vegetable oil transesterification by Sn(II)-exchanged Keggin heteropolyacids: bifunctional solid acid catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2017, no.122(2), pp. 1011-1030, doi:10.1007/s11144-017-1258-z.
11. Farooq M., Ramli A., Naeem A., Saleem Khan, M. Effect of different metal oxides on the catalytic activity of  $\gamma-Al_2O_3$ -MgO supported bifunctional heterogeneous catalyst in biodiesel production from WCO. *RSC Advances*, 2016, no.2(6), pp. 872-881, doi:10.1039/C5RA18146A.
12. Melnyk Yu., Starchevskiy R. Heterogeneous catalytic transesterification of glycerol trioleate in the field of ultrasonic waves. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*, 2016, no.42(1214), pp. 188-192, doi:10.20998/2413-4295.2016.42.30.
13. Melnyk Yu., Starchevskiy R., Melnyk S. Transesterification of triglycerides by ethanol in the presence of metal oxides. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*, 2019, no.5(1330), pp. 132-138, doi: 10.20998/2413-4295.2019.05.17.
14. Melnyk Yu., Starchevskiy R., Melnyk S. Technological Aspects of Vegetable Oils Transesterification with Ethanol in the Presence of Metal Oxides. *Kemija u industriji*, 2020, no.69, pp. 365-370, doi:10.15255/KUI.2019.059.
15. 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, doi:10.32434/0321-4095-2019-125-4-95-100.
16. Melnyk S., Starchevskyy R., Melnyk Y., Orzhekhovska O., Mahorivska H. Kinetic and technological aspects of butyloleate production in the presence of metal oxides. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*, 2020, no.4(6), pp. 114-121, doi:10.20998/2413-4295.2020.04.17.
17. Yurkselen Y., Kaya A. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Engineering Geology*, 2008, no.102, pp. 38-45, doi: 10.1016/j.enggeo.2008.07.002.
18. Santamaria J. C., Klein K. A., Wang Y. H. Prentke E. Specific surface: determination and relevance. *Canadian Geochemical Journal*, 2002, no.39, pp. 233-241, doi: 10.1139/t01-077.
19. Wang Y., Du B., Dou X., Liu J., Shi B., Wang D., Tang H. Study on the pore surface fractal dimension and surface acid-base properties of natural particles around Guanting reservoir. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, no.307(1-3), pp. 16-27, doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.04.055.
20. Prélot B., Lantenois S., Nedellec Y., Lindheimer M., Douillard J.-M., Zajac J. The difference between the surface reactivity of amorphous silica in the gas and liquid phase due to material porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, no.355(1-3), pp. 67-74, doi:10.1016/j.colsurfa.2009.11.035.
21. Minakova T. S. *Adsorbtsionnye processy na poverkhnosti tverdykh tel*. Tomsk. Izdatel'stvo Tomskogo universiteta, 2007, 284 p.

### Відомості про авторів (About authors)

**Мельник Юрій Романович** – кандидат технічних наук, доцент, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри технології органічних продуктів; тел.: (067) 391-09-20; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0109-5526>, e-mail: [yurii.r.melnyk@lpnu.ua](mailto:yurii.r.melnyk@lpnu.ua).

**Yurii Melnyk** – Candidate of Technical Sciences, Docent, Lviv Polytechnic National University, Associate Professor at the Department of Organic Products Technology; tel.: (067) 391-09-20; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0109-5526>, e-mail: [yurii.r.melnyk@lpnu.ua](mailto:yurii.r.melnyk@lpnu.ua).

**Мельник Степан Романович** – доктор технічних наук, професор, Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри технології органічних продуктів; тел.: (067) 391-29-77; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0629-9723>, e-mail: [stepan.r.melnyk@lpnu.ua](mailto:stepan.r.melnyk@lpnu.ua).

**Stepan Melnyk** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Lviv Polytechnic National University, Professor at the Department of Organic Products Technology; tel.: (067) 391-29-77; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0629-9723>, e-mail: [stepan.r.melnyk@lpnu.ua](mailto:stepan.r.melnyk@lpnu.ua).

**Магорівська Галина Ярославівна** – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри хімічної технології силікатів; тел.: (067) 832-83-40; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3609-7970>, e-mail: [halyna.y.mahorivska@lpnu.ua](mailto:halyna.y.mahorivska@lpnu.ua).

**Halyna Mahorivska** – Candidate of Technical Sciences, Lviv Polytechnic National University, Associate Professor at the Department of Chemical Technology of Silicate Materials; tel.: (067) 832-83-40; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3609-7970>, e-mail: [halyna.y.mahorivska@lpnu.ua](mailto:halyna.y.mahorivska@lpnu.ua).

**Реутський Віктор Володимирович** – доктор технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри технології органічних продуктів; тел.: (067) 670-81-88; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7388-1115>, e-mail: [victor.v.reutskyi@lpnu.ua](mailto:victor.v.reutskyi@lpnu.ua).

**Viktor Reutskyi** – Doctor of Technical Sciences, Lviv Polytechnic National University, Associate Professor at the Department of Organic Products Technology; tel.: (067) 670-81-88; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7388-1115>, e-mail: [victor.v.reutskyi@lpnu.ua](mailto:victor.v.reutskyi@lpnu.ua).

*Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:*

Мельник Ю. Р., Мельник С. Р., Магорівська Г. Я., Реутський В. В. Вплив властивостей оксидів металів на трансестерифікацію тригліцеридів олій етанолом та бутан-1-олом. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: *Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2021. № 2 (8). С. 113-120. doi: 10.20998/2413-4295.2021.02.16.

*Please cite this article as:*

Melnyk Yu., Melnyk S., Mahorivska H., Reutskyi V. Effect of physicochemical properties of d-metal oxides on sunflower oil transesterification. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2021, no. 2 (8), pp. 101-112, doi:10.20998/2413-4295.2021.02.16.

*Пожалуйста, ссылаетесь на эту статью следующим образом:*

Мельник Ю. Р., Мельник С. Р., Магоривская Г. Я., Реутский В. В. Влияние свойств оксидов металлов на переэтерификацию триглицеридов растительных масел этанолом и бутан-1-олом. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: *Новые решения в современных технологиях*. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2021. № 2 (8). С. 101-112. doi:10.20998/2413-4295.2021.02.16.

**АННОТАЦІЯ** *Исследованы физико-химические свойства оксидов d-металлов (NiO, CuO, MnO, FeO, PbO, ZnO), которые являются гетерогенными катализаторами процесса переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла этанолом и бутан-1-олом. Для этих оксидов определены доступная удельная поверхность, поверхностные кислотность и основность и изменение водородного потенциала суспензии катализатора в воде. Доступная удельная поверхность оксидов определена титрованием их водной суспензии раствором метиленового синего с известной концентрацией, а их поверхностные кислотность и основность – обратным титрованием образцов, обработанных водным раствором аммиака и уксусной кислоты, соответственно. Установлено, что все исследованные оксиды d-металлов имеют низкую удельную площадь поверхности – ее значение находится в пределах 0,6–1,5 м<sup>2</sup>/г. Поверхностная кислотность и основность указанных катализаторов составляет 0,13–0,27 ммоль/г и 0,019–0,066 ммоль/г, соответственно. Показано, что изменение водородного потенциала водной суспензии исследованных катализаторов относительно pH дистиллированной воды имеет наибольшее значение для NiO и ZnO и составляет 0,6–0,65, тогда как для CuO это изменение составляет всего 0,3. Характер кривых изменения pH и значение pH суспензии оксидов в состоянии равновесия свидетельствуют о том, что для исследованных катализаторов характерно наличие слабых кислотных центров. Указанные характеристики катализаторов сопоставлены с результатами, полученными в процессе переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла этанолом и бутан-1-олом. Установлено, что наблюдается корреляция между поверхностной кислотностью катализатора и начальной скоростью реакции переэтерификации триглицеридов этанолом и бутан-1-олом. В то же время такая корреляция отсутствует для поверхностной основности исследованных оксидов металлов, что согласуется с данными о катализе реакции переэтерификации триглицеридов только сильными основными активными центрами. Сделан вывод, что реакция переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла этанолом и бутан-1-олом происходит прежде всего на слабых кислотных центрах оксидов d-металлов.*

**Ключевые слова:** *переэтерификация; оксиды металлов; удельная поверхность; поверхностная кислотность; поверхностная основность*

*Надійшла (received) 01.05.2021*