



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>

editorial e-mail: chem.dnu@gmail.com



UDC 547.426.1+547.292+544.4+544.47+553.61

KINETICS OF GLYCEROL ACETYLATION WITH ACETIC ACID IN THE PRESENCE OF NATURAL ALUMOSILICATES MODIFIED WITH ARENESULFONIC ACID FRAGMENTS

Araksia S. Davtian*, Olha O. Levchenko, Gerbert L. Kamalov

O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Lustdorfska Doroga, 86, Odesa, 65080, Ukraine

Received 31 January 2025; accepted 3 April 2025; available online 15 July 2025

Abstract

The kinetics of glycerol acetylation with acetic acid in the presence of natural aluminosilicates of the domestic deposit modified with arenesulfonic acid fragments, namely: bentonite, clinoptilolite and trepel, were studied. It was found that the selectivity of products depends on nature of catalyst and the reaction conditions, instead, in the presence of samples modified with nitric acid (H-samples), the main product is monoacetin. The main factors that allow regulating the activity of such catalysts and the efficiency of acetylation process are established. For example, the studied reaction refers to the processes of self-catalysis and in this case the molecule of acetic acid appear as a reactant and as a catalyst. The conversion of glycerol reaches 80 % and the main product is monoacetin (>60 %). Therefore, the main function of the catalyst in this reaction is to increase the selectivity of di- and triacetin. Regardless of the catalysts mass fraction, the glycerol conversion doesn't change (~100 %), but changes depending on the reaction temperature and the mole ratio of reactants. According to their catalytic activity, the studied catalysts can be placed in following order: AS-Bent > AS-Tr > AS-CLI.

Keywords: glycerol; acetylation; aluminosilicates; acetins; kinetics; catalysis.

КІНЕТИКА АЦИЛУВАННЯ ГЛІЦЕРИНУ З ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ У ПРИСУТНОСТІ ПРИРОДНИХ АЛЮМОСИЛІКАТІВ МОДИФІКОВАНИХ ФРАГМЕНТАМИ АРЕНСУЛЬФОНОВОЇ КИСЛОТИ

Араксія С. Давтян, Ольга О. Левченко, Герберт Л. Камалов

Фізико-хімічний інститут імені О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

Анотація

Досліджено кінетику ацилування гліцерину з оцтовою кислотою в присутності модифікованих фрагментами аренсульфонової кислоти природних алюмосилікатів вітчизняного походження, а саме: бентоніту, кліноптилоліту і трепелу. Виявлено, що селективність продуктів залежить від природи каталізатора та умов реакції, натомість у присутності зразків, модифікованих нітратною кислотою (Н-зразків), основним продуктом є моноацетин. Встановлені основні фактори, що дозволяють регулювати активність таких каталізаторів і ефективність протікання процесу ацилування. Наприклад, вивчена реакція відноситься до процесів самокаталізу, і в даному випадку молекула оцтової кислоти виступає як реагент і як каталізатор. Конверсія гліцерину досягає 80 % і основним продуктом є моноацетин (>60 %). Тому основна функція каталізатора в цій реакції полягає у збільшенні селективності ді- й триацетину. Незалежно від масової частки каталізаторів, конверсія гліцерину не змінюється (~100 %), але змінюється залежно від температури реакції та мольного співвідношення реагентів. За своєю каталітичною активністю досліджені каталізатори можна розмістити у наступний ряд: AS-Bent > AS-Tr > AS-CLI.

Ключові слова: гліцерин; ацилування; алюмосилікати; ацетини; кінетика; каталіз.

*Corresponding author: e-mail: araksya2103@gmail.com

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v33i2.322096

Вступ

На сьогоднішній день одним із важливих завдань для науковців є вирішення проблеми використання гліцерину (GL) – побічного продукта виробництва біодизелю [1–4], в синтезі цінних хімічних сполук. Це не лише вирішує проблему надлишку GL (у зв'язку із зростанням обсягів біодизелю закономірно зростають і обсяги GL [5; 6]), але також вносить важливий вклад у розвиток екологічно чистих та економічно доцільних процесів. Одним з ключових задач для проривів у перетворенні GL є розробка ефективних та доступних каталізаторів, які сприяють селективним реакціям. Різні гомо- та гетерогенні каталізатори [7; 8] були досліджені для перетворення GL у високоцінні та перспективні сполуки (продукти). Більшість дослідників досягли успіхів у синтезі похідних GL, таких як 1,2-пропандіол [9], епіхлоргідрин [10], молочна кислота [11], гліцеринкарбонат [12] ін.

Ацилування GL оцтовою кислотою (AA) приводить до отримання ацетинів, включаючи моно- (MA), ді- (DA) та триацетин (TA), кожен з яких має корисні властивості та застосування [13–15]. Ці похідні знаходять використання в різних галузях промисловості, таких як харчова, фармацевтична та косметична. MA (1-MA і 2-MA), наприклад, використовують як харчові добавки (емульгатори), в виробництві вибухових речовин, пластифікаторів тощо. Крім того, DA (1,2-DA і 1,3-DA) та TA використовуються як добавки до моторних палив для зниження їх в'язкості [16] та збільшення октанового числа (за умови їх додавання у кількості 8 % за об'ємом, можна збільшити октанове число комерційного палива на 6.5–8.5 % [17]).

Сьогодні досліджуються різні каталізатори та умови реакції для оптимізації процесу ацилування. Часто використовуються кислотні каталізатори, такі як сульфатна, фосфатна і хлоридна кислоти [18] або кислотні іонообмінні смоли [19], а параметри реакції, такі як температура та час реакції, налаштовуються для досягнення потрібної селективності та високого виходу продукту. Однак такі каталітичні системи мають деякі недоліки, такі як проблема відокремлення та регенерація каталізатора в випадку гомогенних систем та досить низька термічна стабільність у випадку іонообмінних смол [16; 20].

Незважаючи на певний прогрес у цій галузі, досі існують виклики, наприклад, необхідність

пошуку ефективніших каталізаторів, оптимізація умов реакції, вирішення проблем масштабування тощо. У зв'язку з цим нами були розроблені перспективні та доступні каталізатори на основі модифікованих фрагментами аренсульфонової кислоти природних алюмосилікатів українських родовищ, які забезпечують високу ефективність переробки GL у продукти з доданою вартістю.

Дана робота присвячена дослідженню кінетики ацилування GL з AA у присутності природного бентоніту (Bent), кліноптилоліту (CLI) та трепелу (Tr), модифікованих фрагментами аренсульфонової кислоти (AS); з'ясуванню впливу умов (параметрів) реакції на конверсію GL (Z_{GL}), швидкість накопичення продуктів і їх селективності та встановленню основних факторів, що дозволяють регулювати активність таких каталізаторів і ефективність перебігу процесу ацилування.

Експериментальна частина

Характеристики вихідних природних алюмосилікатів наведені в роботі [21]. Методика модифікації фрагментами аренсульфонової кислоти природних алюмосилікатів середнього діаметру 1.5 мм (фракція 1.0–2.0 мм) та їх структурно-адсорбційні характеристики представлені в нашій попередній роботі [22].

Тестування каталітичної активності одержаних зразків здійснювали в круглодонній колбі з трьома горловинами (100 мл), оснащений зворотнім холодильником, термометром та магнітною мішалкою. Льодяну AA (28.8 мл, 32 мл та 35 мл) і каталізатор (0.25–10 мас.% від маси реакційної суміші) поміщали в колбу і тримали на масляній бані до досягнення необхідної температури (75–110 °C). Безводний GL (5 мл, 7 мл та 12.5 мл) підігрівали до тієї ж температури, додавали в колбу і засікали час реакції. Протягом 4 год, спочатку через 10 хв, потім через 30 і 60 хв, відбирали проби у центрифужні пробірки (2 мл), охолоджували до кімнатної температури для запобігання подальшій реакції та втрат під час випаровування. Для розділення каталізатора і реакційної суміші проби центрифугували протягом 5 хв на міні-центрифузі (IKA® mini G). Проби аналізували на газовому хроматографі (Shimadzu GC-2030, Японія), оснащеному полум'яно-іонізаційним детектором,

використовуючи капілярну колонку ZB-624 Plus (30 м × 0.32 мм × 1.80 мкм). Температура колонки спочатку була встановлена на 80 °C (4 хв), а подальше нагрівання здійснювали зі швидкістю 50 °C/6 хв до 230 °C. Температура детектора становила 350 °C, а інжектора – 250 °C. Швидкість газ-носія (гелій) складала 35.5 см³/с, коефіцієнт розподілу 100. Аналіз проводили методом внутрішнього стандарту, використовуючи пропіловий спирт (х.ч.). До проби 0.5 мл додавали 0.03 мл внутрішнього стандарту, в інжектор подавали 0.2 мкл проби.

Конверсію GL визначали через 4 год перебігу реакції. Початкову швидкість його витрати (W_0) визначали графічно через тангенс кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрації від часу: $W_0 = \text{tg}\alpha/60$ (моль/л·с). Аналогічно визначали швидкості накопичення продуктів реакції. Різниця між цими величинами полягає в тому, що в ході реакції концентрація GL зменшується шляхом його витрати (перетворення) у продукти, відповідно починає зростати концентрація останніх, оскільки вони поступово накопичуються (збільшуються) в ході реакції.

Результати та їх обговорення

У присутності зразків природних алюмосилікатів, модифікованих фрагментами аренсульфонові кислоти, виявлено, що селективність продуктів залежить від природи каталізатора та умов реакції. Ацилування GL з AA відноситься до процесів самокаталізу, в даному випадку молекула AA виступає як реагент і як каталізатор. Конверсія GL досягає 80 %, і основним продуктом є МА (>60 %). Тому передбачається,

що основна функція каталізатора в цій реакції полягає у збільшенні селективності DA і ТА. До такого висновку дійшли й автори [23].

Відомо, що кислотні центри каталізатора (особливо кислотні центри Бренстеда) значно впливають на каталітичну активність і селективність. Крім того, пориста структура каталізаторів також грає важливу роль в розподілі продуктів [23; 24].

Так, за 110 °C для зразка AS-Bent, домінуючим продуктом є DA (>50 %), незалежно від масової частки ($M_{\text{кат.}}$). Селективність МА зменшується з 42 до 24 %, а селективність ТА зростає з 11 до 25 % із збільшенням вмісту AS-Bent. У присутності AS-Tr, аналогічно з AS-CLI, за менших $M_{\text{кат.}}$ основним продуктом є МА (> 50 %), а у випадку більших – DA (≥ 50 %). Селективність ТА зростає з 4 до 17 % з ростом $M_{\text{кат.}}$ для AS-CLI і з 6 до 30 % для AS-Tr.

Натомість, для порівняння, в присутності зразка, модифікованого нітратною кислотою (H-Bent), із збільшенням $M_{\text{кат.}}$ селективність МА зменшується, й, відповідно, зростає селективність DA (53 %) і ТА (15 %). Тобто, аналогічно AS-Bent, основним продуктом є DA. У присутності зразків H-CLI і H-Tr, незалежно від їх масової частки, селективність МА та DA практично не змінюються і досягають >60 % і >30 % відповідно [25]. З рис. 1 видно, що у випадку досліджених каталізаторів із збільшенням $M_{\text{кат.}}$ величини W_0 зростають і практично співставні, а Z_{GL} досягає ~100 %. Також із збільшенням $M_{\text{кат.}}$ зростають і швидкості накопичення продуктів реакції. Початкові швидкості витрати GL та швидкості накопичення МА зіставні за своїми величинами.

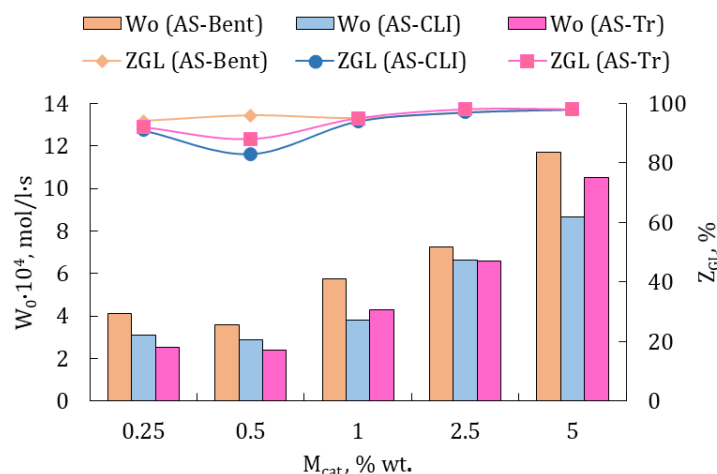


Fig. 1. Influence of catalyst mass fraction on glycerol conversion and the initial rate of its consumption (GL : AA = 1 : 9; 110 °C; 4 h)

Рис. 1. Вплив масової частки каталізатора на конверсію гліцерину та початкову швидкість його витрати (GL : AA = 1 : 9; 110 °C; 4 год)

Швидкість реакції визначається зміною концентрації реагентів або продуктів реакції за одиницю часу. На рис. 2 для прикладу

показані кінетичні криві зміни концентрації GL і продуктів реакції з часом у присутності AS-Bent (1 % мас.).

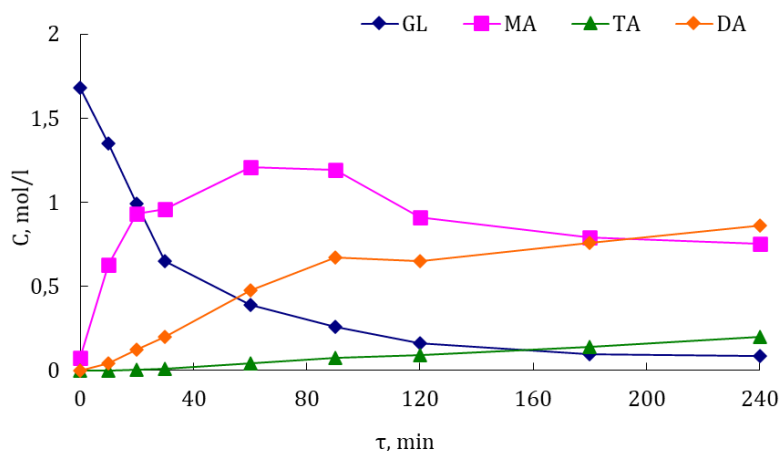


Fig. 2. Change in concentration of glycerol and reaction products over time (GL:AA = 1:9; 110°C; 4 h)

Рис. 2. Зміна концентрації гліцерину та продуктів реакції у часі (GL:AA = 1:9; 110°C; 4 год)

Відомо, що швидкість реакції залежить від концентрації реагентів таким чином (згідно з законом діючих мас):

$$W = k \cdot C_{\text{кат}}^{n_1} \cdot C_{\text{GL}}^{n_2} \cdot C_{\text{AA}}^{n_3}, \text{ де}$$

k – константа швидкості; n_1 , n_2 , n_3 – порядок реакції; $C_{\text{кат}}$ – концентрація каталізатора; C_{GL} – концентрація гліцерина; C_{AA} – концентрація оцтової кислоти.

Оскільки наша система гетерогенна, уявлялось цікавим розглянути, якою мірою її швидкість буде описуватись рівнянням:

$$W' = k' \cdot m^{n'}$$

$$k' = k \cdot C_{\text{GL}}^{n_2} \cdot C_{\text{AA}}^{n_3}, \text{ де}$$

k' – ефективна константа швидкості; n' – показник ступеня (псевдопорядок); m – маса каталізатора.

Звідси

$$\text{Log} W' = \text{Log} k' + n' \text{Log} m.$$

У такому випадку повинна спостерігатись лінійна залежність в координатах $\text{Log} m$ від $\text{Log} W'$, що й було виявлено. В результаті розраховані значення ефективної константи швидкості реакції та показник ступеня (псевдопорядок). Константа швидкості реакції залежить від природи реагуючих речовин, температури, каталізатора. Чим більша константа швидкості, тим більша швидкість перебігу реакції. Як видно з табл. 1, у випадку AS-Bent ефективна константа швидкості більша, саме тому в присутності цього каталізатора величини початкової швидкості витрати GL більші.

Table 1

The value of effective rate constant and pseudo-order

Таблиця 1

Значення ефективної константи швидкості і псевдопорядку

Каталізатор	$k' \cdot 10^3$	n'
AS-Bent	0.78	0.36
AS-CLI	0.62	0.42
AS-Tr	0.67	0.57

Температура реакції є одним з основних факторів, що впливає на Z_{GL} . У випадку збільшення температури (75–95 °C) у присутності AS-Bent спостерігається значна зміна величини W_0 , що зростає у 6 разів, а з подальшим збільшенням температури (95–110 °C) швидкість зростає приблизно у 1.5 рази. Величина Z_{GL} зростає з 56 % (75 °C) до

98 % (95–110 °C). У присутності AS-CLI за 75–95 °C величина W_0 зростає приблизно у 2 рази, а за 95–110 °C швидкість збільшується у 2.5 рази. Водночас величина Z_{GL} зростає з 77 % (75 °C) до 98 % (95–110 °C). У присутності AS-Tr швидкість реакції зростає в 2 рази з кожним збільшенням температури, а величина Z_{GL} досягає ~100 % (рис. 3).

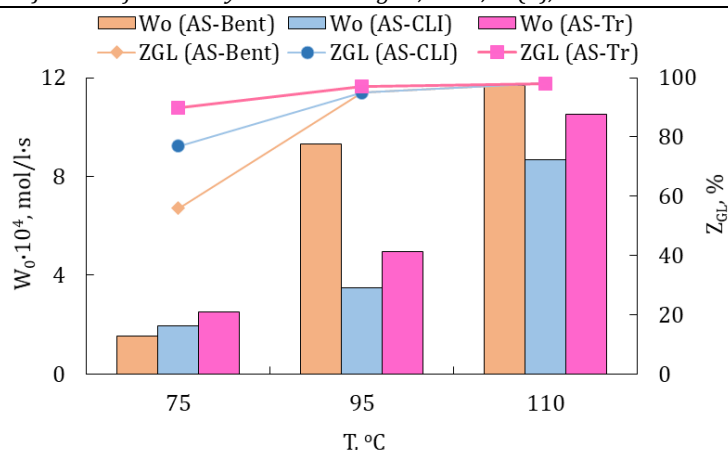


Fig. 3. Influence of reaction temperature on glycerol conversion and the initial rate of its consumption
(GL : AA = 1 : 9; M_{cat} = 5 % wt; 4 h)

Рис. 3. Вплив температури реакції на конверсію гліцерину та початкову швидкість його витрати
(GL : AA = 1 : 9; $M_{кат}$ = 5 % мас.; 4 год)

У табл. 2 показано, як змінюються швидкості накопичення продуктів реакції залежно від температури реакції. Помітно, що в присутності AS-Bent за 75–95 °C швидкості накопичення DA і TA різко збільшуються, а швидкості накопичення MA плавно зростають

(2–3 рази). В присутності AS-CLI і AS-Tr швидкості накопичення TA суттєво зростають – у 6 і 10 разів відповідно (75–95 °C). Швидкості по MA і DA незалежно від температури реакції зростають в 2–3 рази.

Table 2

Effect of reaction temperature on rate of accumulation of reaction products
(GL : AA = 1 : 9; M_{cat} = 5 % wt; 4 h)

Таблиця 2

Вплив температури реакції на швидкість накопичення продуктів реакції
(GL : AA = 1 : 9; $M_{кат}$ = 5 % мас.; 4 год)

T, °C	$W_{MA} \cdot 10^4$, моль/л·с	$W_{DA} \cdot 10^4$, моль/л·с	$W_{TA} \cdot 10^4$, моль/л·с
AS-Bent			
75	1.55	0.13	0.007
95	4.78	0.97	0.17
110	11.7	2.15	0.33
AS-CLI			
T, °C	$W_{MA} \cdot 10^4$, моль/л·с	$W_{DA} \cdot 10^4$, моль/л·с	$W_{TA} \cdot 10^4$, моль/л·с
75	1.18	0.22	0.008
95	3.27	0.63	0.083
110	6.00	1.08	0.18
AS-Tr			
T, °C	$W_{MA} \cdot 10^4$, моль/л·с	$W_{DA} \cdot 10^4$, моль/л·с	$W_{TA} \cdot 10^4$, моль/л·с
75	2.55	0.42	0.05
95	4.88	0.97	0.30
110	8.08	3.22	0.58

Залежно від температури також помітно змінюється і селективність продуктів реакції. Так, у присутності AS-Tr (75 °C) основним продуктом є MA (63 %), а за більшої DA (50 %). Аналогічна картина спостерігається і для AS-CLI та AS-Bent, але селективність MA вище (85 %). Для Н-зразків, незалежно від температури, основним продуктом є MA [25].

Загалом, ацилування – це ендотермічна реакція, де підвищення температури може збільшити конверсію, призвести до

прискорення руху молекул (збільшення зіткнень між молекулами реагентів), а також до збільшення кінетичної енергії молекул реагентів. Збільшення кінетичної енергії викликає зростання швидкості реакції та конверсії [17].

Ацилування є рівноважним процесом, і для зсуву рівноваги в бік утворення продуктів реакції зазвичай використовують надлишок одного з реагентів і, як правило, найчастіше беруть надлишок AA через її низку вартість

порівнянно з GL [16]. В цьому контексті нами досліджено вплив мольного співвідношення GL : AA на Z_{GL} і швидкості реакції. Виявлено, що зі збільшенням співвідношення GL : AA в присутності AS-Bent величина Z_{GL} проходить через максимум, тоді як у присутності AS-CLI практично не змінюється і Z_{GL} складає ≥ 70 %, а в присутності AS-Tr досягає ~ 100 % (рис. 4). У присутності трьох зразків каталізаторів швидкості витрати GL зменшуються із зростанням GL : AA. Помітно, що за

співвідношення (1 : 3) швидкість вища в випадку AS-Bent, тоді як за співвідношення (1 : 6) та (1 : 9) швидкості практично співставні незалежно від каталізатора. Основним продуктом є МА, у випадку зразків AS-Bent та AS-CLI селективність складає >80 % і >60 % у випадку AS-Tr. В цих умовах (75 °C) ТА взагалі не утворюється. За своєю каталітичною активністю зразки досліджених каталізаторів можна розмістити у наступний ряд: AS-Bent > AS-Tr > AS-CLI.

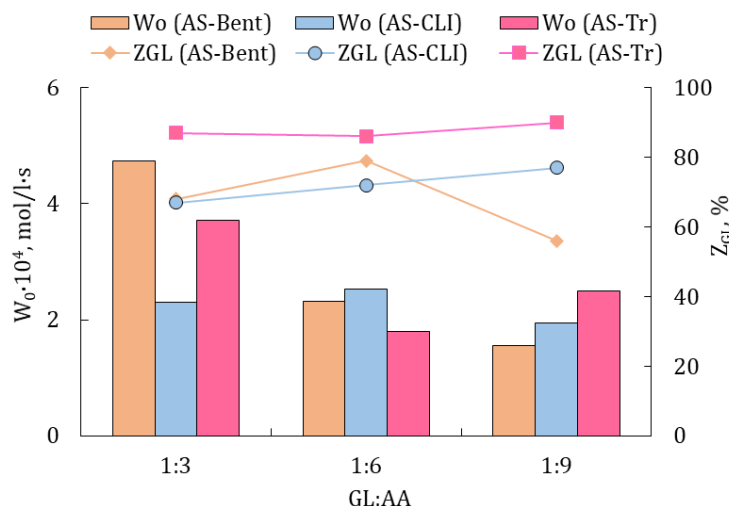


Fig. 4. Influence of GL : AA molar ratio on glycerol conversion and the initial rate of its consumption (75 °C; $M_{cat} = 5$ % wt; 4 h)

Рис. 4. Вплив мольного співвідношення GL : AA на конверсію гліцерину і початкову швидкість його витрати (75 °C; $M_{кат} = 5$ % мас.; 4 год)

Надлишок AA сприяє утворенню як DA, так і ТА, оскільки це призводить до зсуву рівноваги реакції вправо. Інший впливовий ефект полягає в зменшенні в'язкості реакційної суміші, що сприяє перенесенню маси між фазами і в каталізаторі (і каталізатором?) [23].

В роботі [20] дослідили каталітичну активність Amberlyst 15, 35 та 36 і виявили, що в присутності усіх зразків Z_{GL} досягала 100 % за 3 год часу реакції. Але автори зазначають, що Amberlyst 35 та 36 не відновлюються в кінці реакції, ці каталізатори частково руйнуються через 3 год і повністю розпадаються та розчиняються в реакційній суміші через 8 год. Такі спостереження доводять, що ці каталізатори фізично або термічно нестабільні за високих температур (100 °C) у перші години реакції. Наотмість, одержані нами каталізатори не втрачають своєї стабільності та не дезактивуються в процесі реакції, що говорить про високу ефективність і перспективність їх використання як кислотних гетерогенних каталізаторів.

Висновки

Вивчені кислотно-каталітичні властивості модифікованих фрагментами аренсульфонової кислоти природних бентоніту, кліноптилоліту та трепелу в ацилюванні гліцерину оцтовою кислотою. Незалежно від масової частки (вмісту), для зразка AS-Bent домінуючим продуктом є діацетин (>50 %), натомість у присутності AS-Tr і AS-CLI за меншого їх вмісту основним продуктом є моноацетин (>50 %), а за більшого – діацетин (≥ 50 %). Водночас величини початкової швидкості витрати гліцерину зростають і практично співставні, а конверсія досягає ~ 100 %. Температура реакції є одним з основних факторів, що впливає на конверсію гліцерину, а також помітно змінюється і селективність продуктів. Виявлено, що зі збільшенням мольного співвідношення реагентів у присутності AS-Bent конверсія проходить через максимум, в той час як у присутності AS-CLI практично не змінюється і складає ≥ 70 %, а в присутності AS-Tr досягає ~ 100 %.

References

- [1] Perez, F. M.; Gatti, M. N.; Santori, G. F.; Pompeo, F. (2023). Transformations of glycerol into high-value-added chemical products: Ketalization and esterification reactions. *Reactions*, 4, 569-634. <https://doi.org/10.3390/reactions4040034>
- [2] Sandid, A., Spallina, V., Esteban, J. (2024). Glycerol to value-added chemicals: State of the art and advances in reaction engineering and kinetic modelling. *Fuel Process. Technol.*, 253, 108008. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.108008>
- [3] Almeida, E. L., Olivo, J. E., Andrade, C. M. G. (2023). Production of biofuels from glycerol from the biodiesel production process – A brief review. *Fermentation*, 9, 869–887. <https://doi.org/10.3390/fermentation9100869>
- [4] Liu, Y., Zhong, B., Lawa, A. (2022). Recovery and utilization of crude glycerol, a biodiesel byproduct. *RSC Adv.*, 12(43), 27997–28008. <https://doi.org/10.1039/D2RA05090K>
- [5] Moklis, M. H.; Cheng, S.; Cross, J. S. (2023). Current and future trends for crude glycerol upgrading to high value-added products. *Sustainability*, 15, 2979–3009. <https://doi.org/10.3390/su15042979>
- [6] Rahman, H. (2023). Purifying crude glycerol from biodiesel production for sustainable energy solutions. *J. Teknol.*, 11(1), 85–99. <https://doi.org/10.31479/jtek.v11i1.269>
- [7] Yadav, N., Yadav, G., Ahmaruzzaman, M. (2024). Catalytic conversion and mechanism of glycerol into various value-added products: A critical review. *Ind. Crops Prod.*, 210, 11799. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117999>
- [8] Tabassum, N., Pothu, R., Pattnaik, A., Boddula, R., Balla, P., Gundebayina, R., Challa, P., Rajesh, R., Perugopu, V., Mameda, N., Radwan A. B., Abdullah A. M., Al-Qahtani, N. (2022). Heterogeneous catalysts for conversion of biodiesel-waste glycerol into high-added-value chemicals. *Catalysts*, 12, 767–800. <https://doi.org/10.3390/catal12070767>
- [9] Liu, Y., Mai, C. T. Q., Ng, F. T. T. (2021). Glycerol hydrogenolysis with in situ hydrogen produced via methanol steam reforming: the promoting effect of Pd on a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Catalysts*, 11(1), 110–131. <https://doi.org/10.3390/catal11010110>
- [10] Medina, A., Abad, J. I., Tolvanen, P., de Araujo Filho, C., Salmi, T. (2022). Revisiting the kinetics and mechanism of glycerol hydrochlorination in the presence of homogeneous catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 61(37), 13827–13840. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01805>
- [11] Hu, X., Lu, J., Liu, Y., Chen, L., Zhang, X., Wang, H. (2023). Sustainable catalytic oxidation of glycerol: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 21(5), 2825–2861. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01608-z>
- [12] Wang, H., Ma, J. (2024). Reaction kinetics and mechanism for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea using ZnSO₄ as a catalyst. *Catalysts*, 14, 41–61. <https://doi.org/10.3390/catal14010041>
- [13] Perez, F. M., Gatti, M. N., Nichio, N. N., Pompeo, F. (2022). Bio-additives from glycerol acetylation with acetic acid: Chemical equilibrium model. *Results Eng.*, 15, 100502. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100502>
- [14] Manríquez-Ramírez, M.E., Trejo-Valdez, M., Castro, L.V., Ortiz-Islas, E. (2024). Acetylation of glycerol using acetic acid and heterogeneous MgO-KOH-based catalysts to produce acetins. *Catal Lett*, 154, 3294–3308. <https://doi.org/10.1007/s10562-023-04556-z>
- [15] Banu, I., Bumbac, G., Bombos, D., Velea, S., Gălan, A.-M., Bozga, G. (2020). Glycerol acetylation with acetic acid over Purolite CT-275. Product yields and process kinetics. *Renewable Energy*, 148, 548–557. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.060>
- [16] Dosuna-Rodríguez, I., Gaigneaux, E. M. (2012). Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins. *Catal. Today*, 195(1), 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.031>
- [17] Dewajani, H., Zamrudu, W., Saroso, H., Paramarta, S., Mulya, W. (2019). Conversion of crude glycerol from by-product biodiesel into bio-additive of fuel through acetylation reaction based on modified zeolite catalyst. *ALCHEMY: Journal of Chemistry*, 7(2), 46–52. <https://doi.org/10.18860/al.v7i2.8193>
- [18] Nda-Umar, U. I., Ramli, I. B., Muhamad, E. N., Azri, N., Amadi, U. F., Taufiq-Yap, Y. H. (2020). Influence of heterogeneous catalysts and reaction parameters on the acetylation of glycerol to acetin: A review. *Appl. Sci.*, 10(20), 7155–7189. <https://doi.org/10.3390/app10207155>
- [19] Banu, I., Bozga, G., Bumbac, G., Vintila, A., Velea, S., Galan, A. M., Bombos, M., Blajan, O., Crucean, A. C. (2019). A kinetic study of glycerol esterification with acetic acid over a commercial Amberlyst-35 ion exchange resin. *Rev. Chim.*, 70(7), 2325–2329. <https://doi.org/10.37358/RC.19.7.7332>
- [20] Tangestanifard, M., Ghaziaskar, H. S. (2017). Arenesulfonic acid-functionalized bentonite as catalyst in glycerol esterification with acetic acid. *Catalysts*, 7(7), 211–221. <https://doi.org/10.3390/catal7070211>
- [21] Rakytska, T. L., Kiose, T. O., Truba, A. S., Raskola, L. A. (2018). [Physico-chemical properties of natural sorbents and metal complex catalysts based on them]. *Navchalnyj posibnyk dlja studentiv khimichnogo fakul'tetu* (in Ukrainian). <https://dspace.onu.edu.ua/handle/123456789/30388>
- [22] Davtian, A. S., Levchenko, O. O., Kamalov, G. L., Pavlo S. Yaremov, P. S., Kurmach, M. M. (2024). Natural aluminosilicates modified with arenesulfonic acid fragments as catalysts for acetalization of glycerol with cyclohexanone. *Journal of Chemistry and Technologies*, 32(3), 509–517 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i3.304786>
- [23] Zhou, L., Al-Zaini, E., Adesina, A. A. (2013). Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts. *Fuel*, 103, 617–625. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.042>
- [24] Khayoon, M. S., Triwahyono, S., Hameed, B. H., Jalil, A. A. (2014). Improved production of fuel oxygenates via glycerol acetylation with acetic acid. *Chem. Eng. J.*, 243, 473–484. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.027>
- [25] Davtian, A. S., Chikhichin, D. G., Levchenko, O. O., Kamalov, G. L. (2024). Effect of the acidic treatment on the catalytic properties of natural aluminosilicates in glycerol acetylation. *Theor. Exp. Chem.*, 6, 412–417. <https://doi.org/10.1007/s11237-024-09800-0>