

УДК 661.183.661.128

С.С.Ставицкая, А.С.Федоришин, В.В.Стрелко

## ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ И ЭТЕРИФИКАЦИЯ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ НА УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Проведена серия опытов по химической модификации триглицеридов (пищевых жиров) различного качества для достижения улучшенных показателей – пониженной кислотности (реакция этерификации Э) и температуры плавления ( $T_{пл}$ ) (реакция переэтерификации ПЭ) в присутствии углеродных катализаторов разного происхождения. Получены жиры необходимого для промышленности качества, а также наиболее эффективные углеродные катализаторы. Найдены оптимальные условия для исследуемых реакций, которые использованы в дальнейшем при изучении практически важного процесса ПЭ рапсового масла — синтеза биодизельного топлива.

**Ключевые слова:** углеродные катализаторы, этерификация, переэтерификация, каталитические свойства.

**ВВЕДЕНИЕ.** В последние годы возрастает потребность в твердых жирах для пищевых и технических целей. Натуральные жиры полностью не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к этим продуктам. Поэтому в настоящее время особое внимание уделяется изысканию возможностей модификации натуральных жиров и их смесей; при практическом использовании пищевые продукты (растительные и животные жиры) обычно подвергают специальной обработке с целью получения жиров с заданными свойствами — пластичностью, необходимой консистенцией, температурой плавления, кислотностью.

Одним из известных процессов модификации пищевых жиров является их каталитическая ПЭ [1–3]. Эта реакция дает возможность регулировать содержание в пищевых жирах высокоплавких жирных кислот, приводит к снижению  $T_{пл}$  жира или смеси жиров, повышает их пластичность и стабильность к окислению. Параллельно с этим процессом с целью снижения кислотности жиров, ухудшающих их качество, осуществляют реакцию нейтрализации свободных жирных кислот растворами щелочи либо этерифицируют глицерином. Это приводит к дополнительному получению жировых продуктов.

Применяемые в действующей технологии катализаторы модификации жиров для пищевых целей — гидроксиды щелочных металлов, сами металлы или их сплавы, а также (наиболее часто) алкоголяты щелочных металлов — обладают рядом недостатков: они дороги, портятся при хранении, требуют дезактивации катализатора пос-

ле реакции, предварительной тщательной осушки жировых смесей, используются одноразово, дают большое количество вредных стоков и др.

Известно [4–6], что окисленные угли (ОУ) эффективно ускоряют многие протолитические реакции. Поэтому естественно было полагать, что угольные катализаторы могут быть с успехом использованы в реакциях ПЭ и Э пищевых жиров. Безвредные дешевые натриевые формы ОУ как модели алкоголятов, привитых к твердой поверхности, вероятно, позволили бы упростить технологический процесс, сократить количество сточных вод, увеличить выход жирового продукта и улучшить его качество.

Полученные на протяжении 10–15 лет (с некоторыми перерывами) [7–17] многочисленные экспериментальные результаты позволили значительно расширить представления об ОУ как о катализаторах процессов химической модификации натуральных жиров, прояснить причины их каталитического действия.

В настоящей статье предпринята попытка обобщения полученных данных о каталитической переработке жировых смесей в рамках одного исследования. Цель работы — получение жировых продуктов с пониженной кислотностью и уменьшенной температурой плавления из тугоплавких жиров, предоставленных Харьковским ВНИИ жиров (свиного, говяжьего, пальмового и др.). Было установлено, что снижение температуры плавления этих жировых продуктов связано с образованием в процессе их модификации на углях большего количества в них ненасыщенных

жирных кислот с низкой температурой плавления по сравнению с тугоплавкими жирами с преобладающим в них содержанием насыщенных жировых продуктов.

*ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.* Задачей данного обобщения довольно обширного экспериментального материала было выявить оптимальные условия проведения каталитической модификации жиров. С этой целью было изучено влияние различных факторов — типа углей, природы и количества замещающих катионов, температуры и времени опыта, количества вводимого глицерина и его аналогов, типа реактора на каталитические свойства углей.

Химической модификации подвергали различные жировые смеси: 50 % говяжьего жира и 50 % растительного масла, 40 % говяжьего жира и 60 % кокосового масла (иногда — пальмового стеарина либо свиного жира) — в зависимости от поставленных целей. В специальных опытах использовали нейтральное (без свободных жирных кислот) масло. Образцы жиров были предоставлены ВНИИЖиров (Харьков).

В качестве катализаторов применяли угли различной химической природы поверхности — активированные (анионообменники) и окисленные (катионообменники) различными способами — воздухом, азотной кислотой [4]; различающиеся по происхождению (угли из фенолформальдегидной смолы — активированные ФАУ и окисленные ФОУ, винилпиридиновой смолы — активированный СКН и окисленный СКНО, технические — СКТ, АР-3 и ДОУ), степени окисления (статической обменной емкостью, СОЕ), пористой структурой; зерненные и сферической грануляции. Для сравнения брали сульфокатионит КУ-2 в Н- и Na-форме.

Методики проведения каталитических опытов и их условия подробно описаны ранее [7–9]. Опыты осуществляли в статических условиях в течение 1 ч под вакуумом ( $\sim 1.33 \cdot 10^{-3}$  Па) для предотвращения окисления жира. Жировую смесь (обычно 50 г) перемешивали с 1 г катализатора магнитной мешалкой. Реактор нагревали с помощью специального электронагревателя и регулировали потенциометром ЭПВ-2-11А. Температуру опыта изменяли от 373 до 493 К. Каталитические свойства углей исследовали и в реакторе кипящего слоя в атмосфере азота [8].

О перезтерифицирующей способности ОУ

Т а б л и ц а 1

Химическая переработка\* пищевых жиров в присутствии различных углеродных катализаторов

Уголь	СОЕ, ммоль/г	Ионная форма	T, К	t, ч	$\Delta T$ , К	Э, %
ФАУ	0.0	ОН	448	1	3.8	8.7
ФОУ	2.1	Н	448	”	—	6.6
	2.1	Na	448	2	6.4	28.0
	2.1	Na	493	4	6.8	—
	0.0	ОН	448	1	6.9	0.0
СКНО-58	1.5	Н	448	”	—	5.0
	1.5	Н	493	2	1.7	—
	1.5	Na	448	1	—	21
	1.5	Na	493	2	8.2	—
СКН-80	0.0	ОН	448	1	—	0.0
СКНО-80	1.9	Н	448	”	—	16.8
	1.9	Na	448	”	—	20.8
	1.9	Na	493	2	4.2	—
СКНО-120	2.0	Na	493	1	8.0	—
БАУ	0.0	ОН	448	”	—	8.0
БАУ <sub>о.возд</sub>	1.8	Н	448	”	3.9	4.6
	1.8	Na	448	”	—	14.7
	1.4	Н	448	”	—	4.6
	1.4	Na	448	”	—	27.3
СКТ	0.0	ОН	448	”	—	4.6
СКТ <sub>о.ННО<sub>3</sub></sub>	3.2	Н	448	”	—	4.6
	3.2	Na	448	”	—	18.7
	3.0	Н	448	”	—	3.0
	3.0	Na	448	”	2.2	28.0
КУ-2	3.4	Н	373	”	0.0	2.0
	3.4	Na	373	”	0.6	0.0
Без угля	—	—	448	”	0.0	0.0
	—	—	493	”	0.0	0.0

\* Изменение  $T_{пл}$  за счет реакций ПЭ и Э свободных жирных кислот глицерином.

судили по изменению  $T_{пл}$  жира, о степени Э — по изменению кислотности жира (КЧ — кислотное число мг/г КОН) [3]. КЧ, мг/г представляет собой количество мг КОН, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира; его определяли титрованием известной навески жира, растворенной в спиртоэфирной смеси (1:2), 0.1 N раствором КОН.

Исследования показали (табл. 1) [7], что каталитическая активность (КА) углей в реакции химической переработки жиров зависит от химической природы поверхности угольного ка-

тализатора:  $T_{пл}$  жира, его кислотность в результате реакции Э падали в ряду АУ–ОУ–натриевая форма ОУ, то есть в этих процессах наиболее активной была натриевая форма. При этом КА одного и того же образца угля, например, ФОУ или ДОУ, прямо зависели от количества ионов натрия в поверхностном слое (рис. 1): чем больше ионов натрия в угле, тем выше была и его КА. Следует отметить, что Н-формы ОУ, например, в случае этерификации уксусной кислоты бутанолом [18–20] с увеличением их СОЕ лучше ускоряли исследуемую реакцию.

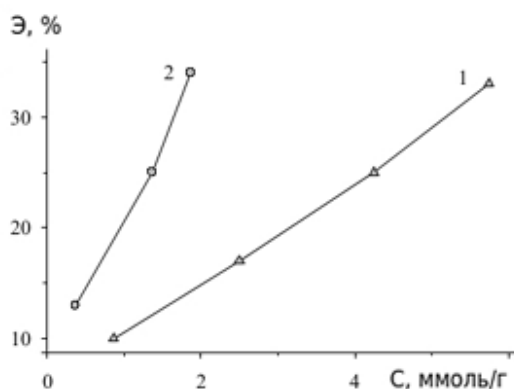


Рис. 1. Зависимость этерификации свободных жирных кислот глицерином от концентрации ионов натрия на углях ДОУ (1) и ФОУ (2).

Как было установлено [7, 9], угольные контакты являются катализаторами многократного действия. Так, например, при 10-кратном использовании угля СКНО эффективность его действия практически не изменялась, как и в случае древесного угля ДОУ [9]. Ниже приведены КЧ конечных продуктов в процессе 10-кратного использования катализатора: оборот катализатора (КЧ) — 1 (1.19), 2 (1.17), 3 (0.85), 4 (1.21), 5 (0.99), 6 (1.13), 7 (0.74), 8 (0.87), 9 (1.25), 10 (1.21).

При получении опытных партий уголь-натриевого катализатора оказалось, что однозначной связи между СОЕ углей и их способностью ускорять реакции химической переработки жиров нет. Например, угли ДОУ, имеющие одинаковую обменную емкость, проявляли разную КА. Специальные исследования [5, 6, 9] позволили установить необходимые качественные показатели, обеспечивающие высокую активность технических углей, и получить дополнительные сведения о причинах КА угольно-натриевых кон-

тактов. Оказалось, что высокая КА, как правило, наблюдалась у тех образцов ОУ, которые содержали большее количество сильнокислотных центров, увеличение же содержания фенольных группировок приводило к падению КА угольных образцов. Эти данные позволили разработать рекомендации по направленной получению активных катализаторов для соответствующих технологических процессов со стабильными каталитическими свойствами. На опытном заводе ЦНИЛХИ (Нижний Новгород) были наработаны крупные опытные партии таких технических катализаторов и проведены их лабораторные и опытно-промышленные испытания на Харьковском жировом комбинате.

Подробно было изучено влияние условий проведения каталитической переработки пищевых жиров на различных углях — изменяли время контакта с катализатором, температуру опыта, тип реактора [8, 12]. Исследования показали, что скорость изученных реакций зависит от температуры и продолжительности опыта, процесс каталитической переработки жиров лучше протекает в реакторе с кипящим слоем, где перемешивание реакционной смеси с катализатором намного эффективнее, чем в статических условиях (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

**Влияние температуры и продолжительности опыта на каталитическую модификацию жировой смеси в присутствии угля СКНО-120 в Na-форме \***

T, К	t, ч	$T_{пл}$	$\Delta T$	КЧ, мг/г КОН	Э, %
		К			
373	2	312.0	1.5	4.32	8.0
348	2	310.6	2.9	3.74	20.3
473	2	310.0	3.5	2.41	48.8
493	1	310.9	2.6	1.96	52.5
493	2	309.3	4.2	1.76	62.5
493	3	309.0	4.5	1.50	63.4

\* Исходная смесь:  $T_{пл}$  = 313.5 К; КЧ 4.69 мг/г КОН.

Известно [1–3], что ПЭ — реакция обмена структурных элементов жиров (глицерина или жирных кислот) бывает 4 видов: обмен радикалами жирных кислот между молекулами двух разных глицеридов (межмолекулярная ПЭ); переме-

Т а б л и ц а 3

**Изменение свойств натуральных жиров с помощью угля ФАУ при 373 К\***

Жировая смесь	Показатели после опыта		
	$T_{пл}$ , К	КЧ, мг/г КОН	Э, %
Сырая без глицерина	309.4	5.9	2.0
Сырая с глицерином	308.5	5.7	5.1
Нейтрализованная с глицерином	310.9	0.1	0.0
Нейтрализованная без глицерина	311.2	0.1	0.0

\* Исходная смесь:  $T_{пл}$  = 313.5 К; КЧ 6.1 мг/г КОН.

шение в глицеридах радикалов кислот из  $\alpha$  в  $\beta$ -положение и наоборот (внутримолекулярная ПЭ); обмен радикалами между глицеридом и спиртом (алкоголиз, в частном случае — глицеринов (глицеролиз); обмен радикалами между глицеридом и кислотой (ацидолиз).

Представляло интерес определить, за счет какой из возможных реакций ПЭ происходило снижение  $T_{пл}$  жировых смесей на углеродных катализаторах (табл. 3), поскольку возможны такие реакции: а) свободная кислота взаимодействует с глицеридом (табл. 3, опыты с сырой смесью без глицерина), б) глицерин реагирует с эфирами — глицеридами (нейтральная смесь + глицерин), в) истинная ПЭ — глицериды реагируют между собой или внутри одного глицерида обмениваются радикалами (нейтрализованная смесь без глицерина).

Для того чтобы определить, за счет какой из 4 возможных реакций происходило понижение  $T_{пл}$  исследуемой жировой смеси, были изучены жиры, содержащие и не содержащие жирные кислоты (сырая смесь и нейтрализованная), в которые либо вводили глицерин, либо вообще его не добавляли (табл. 3). Из приведенных в таблице данных видно, что  $T_{пл}$  жира во всех опытах так или иначе понизилась. Это свидетельствует о том, что исследуемый процесс ПЭ на ОУ сложный: по всей видимости, на углях возможно протекание истинной ПЭ, а также взаимодействие глицеридов как с глицерином, так и со свободными жирными кислотами.

Для выявления роли глицерина в реакции ПЭ в жировую смесь вводили различное количество этого спирта (табл. 4). Как видно из данных таблицы, без глицерина процесс практически не происходит, увеличение же содержания глицерина от 2 до 10 % приводит к значительному (на 9 °С) снижению  $T_{пл}$  исследуемой смеси жиров и кислотности (примерно на 80 %). Такое понижение  $T_{пл}$  нельзя объяснить простым разбавлением жировой смеси большим количеством глицерина, поскольку опыты показали (табл. 4), что  $T_{пл}$  жира, например, с 7 % глицерина, но

без добавления угля после прогрева в течение 2 ч при 448 К не изменилась по сравнению с исходным жиром.

В работе [11] вместо глицерина с успехом был применен близкий по строению к глицерину этиленгликоль (табл. 4). Так, добавление уже 2 % этиленгликоля способствовало понижению  $T_{пл}$  жира на 2.0 К; с увеличением концентрации гликоля (до 10 %)  $T_{пл}$  жира уменьшилась на 8.3 К. Как и в случае с глицерином, при использовании этиленгликоля без угля реакция ПЭ не идет:  $T_{пл}$  жировой смеси оставалась неизменной по сравнению с исходной.

Т а б л и ц а 4

**Химическая модификация жировых смесей различным количеством глицерина либо этиленгликоля в присутствии угля СКНО в Na-форме при 493 и 448 К соответственно\***

Глицерин, %	$\Delta T_{пл}$ , К	КЧ, мг/г КОН	Э, %	Гликоль, %	$\Delta T_{пл}$ , К	КЧ, мг/г КОН	Э, %
0	0.7	2.52	43.7	—	—	—	—
2	2.4	1.68	62.5	2	2.0	2.8	37.5
5	4.4	1.10	75.4	5	2.5	2.7	40.5
7	7.2	0.84	81.2	7	4.5	2.5	44.2
10	9.0	0.84	81.2	10	8.3	2.2	50.9
7**	0.0	4.69	0.0	7**	0.5	4.69	0.0

\* Исходная смесь:  $T_{пл}$  = 313.0 К; \*\* без угля.

Из приведенных данных видно, что для реакций Э и ПЭ жировых смесей на угольно-натриевом катализаторе необходимо присутствие многоатомного спирта. Это дает основание полагать, что в данном случае ПЭ в основном про-

текает по третьему из названных выше путей, то есть за счет обмена радикалами между глицеридом (жиром) и спиртом. Действительно, только этот тип ПЭ требует обязательного присутствия спирта.

Проведенные опыты с этиленгликолем свидетельствуют также о том, что для получения некоторых технических жировых смесей вместо глицерина при ПЭ можно использовать и другие многоатомные спирты [12]. В случае этиленгликоля  $T_{пл}$  жира и его кислотность снижается не так быстро, как в присутствии глицерина. Однако при увеличении времени контакта можно добиться такого же эффекта, как и с глицерином.

В целях экономии одного из дефицитных реагентов — глицерина была предпринята попытка его применения в сорбированном состоянии на твердой углеродной поверхности [13]. Предварительно были определены изотермы и кинетика сорбции глицерина из водных растворов различной концентрации, которую находили рефрактометрически [2]. Это позволило выяснить условия иммобилизации многоатомного спирта (концентрацию, время контакта) на угольных катализаторах. Для исследования каталитических свойств были выбраны угли, содержащие глицерин (мг/г): СКН-33, АР-3 — 16 и ДОУ-107 — 4.

Оказалось, что угли с иммобилизованным глицерином в несколько раз лучше ускоряли реакцию Э по сравнению с исходными образцами, однако практически не катализировали реакцию ПЭ. Поэтому для осуществления одновременного прохождения двух процессов были использованы композиции угольных катализаторов: ДОУ-107 с сорбированным глицерином, ускоряющие Э, + ДОУ-108 в Na-форме, проявившие достаточно высокую КА в реакции ПЭ [5–8], и ДОУ-107 с сорбированным глицерином + СКНО-150 в Na-форме [11, 12]. Из полученных данных следовало, что такие композиции углей способствуют ускорению уже двух процессов (рис. 2).

Проведенные исследования могут послужить основой для целенаправленного синтеза и изучения эффективных углеродных катализаторов еще одного важного для практических целей процесса ПЭ рапсового масла — синтеза биодизельного топлива [14–18]. В работе [18] представлены и систематизированы результаты исследований, посвященных катализаторам процессов превращения триглицеридов жирных кислот и их

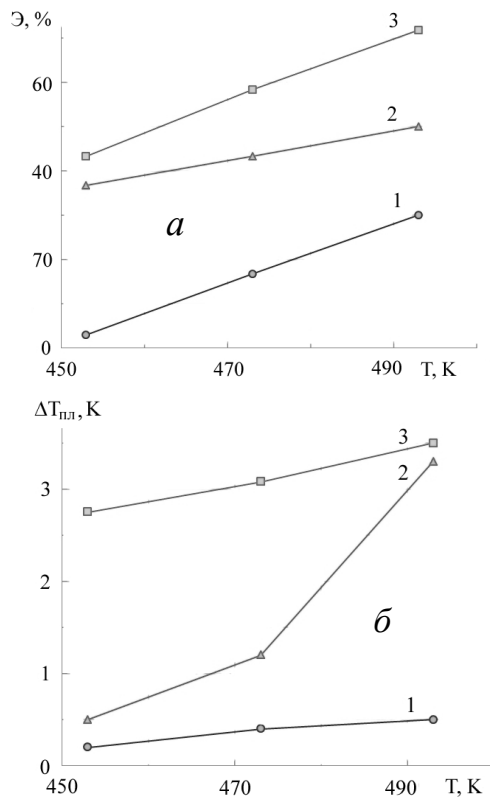


Рис. 2. Влияние температуры на каталитические свойства углей ДОУ в реакциях этерификации (а) и переэтерификации жировых смесей (б). 1 — ДОУ с сорбированным глицерином; 2 — Na-форма СКНО-150; 3 — смесь углей 1 и 2.

производных в углеводороды топливного назначения и, как отмечается, наибольший интерес представляет реакция ПЭ при получении биодизеля на гетерогенных катализаторах.

Способ получения эфиров жирных кислот из соответствующих триглицеридов путем ПЭ известен давно [19–21]. Как правило, в качестве катализаторов ПЭ до последнего времени использовали гомогенные основные или кислотные катализаторы (NaOH, KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, алкоголяты щелочных металлов NaOMe, KOMe).

Перечисленные в статье недостатки гомогенного способа ПЭ обусловили интерес исследователей к синтезу биодизеля с применением гетерогенных катализаторов. За последние 7–10 лет резко возросло число публикаций, посвященных более экологически чистому способу получения биодизеля на гетерогенных катализаторах основной [22] и кислотной природы [21]. В обзоре описаны каталитические свойства цеолитов, смол,

модифицированных четвертичными аммониевыми основаниями, оксидов магния, кальция, MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO с добавкой SrO, силиката натрия, титаносодержащих цеолитов, ионообменных смол производства компании Mitsubishi Chemical в ПЭ соевого масла метанолом, триолеатата этанолом, рапсового масла (смешанные оксиды), La-содержащие катализаторы в ПЭ подсолнечного масла и параллельно этерификации свободных жирных кислот спиртами (Э), алюминатов щелочных металлов и пр., испытываемых в различных условиях: температурных, при разных соотношениях реагентов, без и под давлением, с использованием различных масел (пальмового, кокосового и др.) [23–26].

По мнению авторов работы [18], стабильный и высокоактивный катализатор этерификации может быть получен посредством неполной карбонизации сахаров, крахмала, целлюлозы с последующим сульфатированием. Благодаря повышенной концентрации кислотных центров на поверхности такие углеродные катализаторы проявляют более высокую активность, чем другие кислотные катализаторы реакции этерификации.

Проводимые нами исследования [16, 26] подтверждают эти выводы. Данные углеродные катализаторы можно использовать многократно при более высокой температуре (до 548 К), чем ионообменные смолы (до 393 К), что позволяет уменьшить время достижения высоких выходов биодизеля [16].

Следует отметить, что работы, посвященные улучшению основных качеств пищевых жиров — снижению  $T_{пл}$ , кислотного числа и пр. (по техническому заданию выполняемого нами договора) с помощью их модификации на гетерогенных угольных катализаторах, в литературе практически отсутствуют. Справедливость выявленных закономерностей каталитического ускорения промышленно важных процессов была подтверждена нами в дальнейшем и при изучении каталитических свойств модифицированных углей в модельных реакциях этерификации и гидролиза сложных эфиров [16–18].

В настоящее время осуществляется не только поиск эффективных каталитических систем переработки растительного сырья, но и постоянное расширение его спектра. При этом в первую очередь разработчики ориентируются на производство и переработку микроводорослей с

высоким содержанием липидов и, безусловно, на переработку лигниноцеллюлозного как самого распространенного возобновляемого сырья [19].

**ВЫВОДЫ.** Исследования показали, что Na-формы ОУ различного происхождения могут служить эффективными катализаторами химической модификации жировых смесей для пищевых целей. На основании проведенных опытов выяснены основные параметры и условия получения углеродных катализаторов со стабильными каталитическими свойствами.

Изучение влияния различных факторов (количества глицерина, времени контакта, температуры, степени перемешивания и других условий катализа) позволило найти оптимальные условия процесса: температура — 493 К, время контакта — 2 ч, количество глицерина и катализатора — по 2 % вес. Наибольшей КА в изученных процессах переработки пищевых жиров обладали ОУ марки ДОУ и СКНО в натриевой форме. Многочисленные экспериментальные результаты показали, что угольные катализаторы, вероятнее всего, могут быть использованы вместо дефицитного, дорогостоящего и сложного в употреблении катализатора химической модификации пищевых жиров — этилата натрия.

Проведенные исследования должны помочь в дальнейшем при изучении практически важного процесса переэтерификации рапсового масла, лежащего в основе синтеза биодизеля.

**РЕЗЮМЕ.** Проведено серію дослідів з хімічної модифікації харчових жирів різної якості з метою додання покращених показників — зниженню їх кислотності (реакція етерифікації Е) і температури плавлення ( $T_{пл}$ ) (реакція переетерифікації ПЕ) у присутності вуглецевих катализаторів різного походження. Отримано жири необхідної для промисловості якості, а також найбільш ефективні кислотні вуглецеві катализатори. Знайдено оптимальні умови для досліджуваних реакцій, які використані в подальшому при вивченні практично важливого процесу ПЕ ріпакової олії — синтезу біодизельного палива.

**Ключові слова:** вуглецеві катализатори, етерифікація, переетерифікація, каталітичні властивості.

**SUMMARY.** Described a series of experiments on the chemical modification of dietary fats of different qualities in order to obtain fat products with improved performance – with low acidity (esterification reaction) and temperature melting point  $T_{melt}$  (transesterification reac-

tion) in the presence of carbon catalysts of different origin. Obtained fats needed for fat quality of the industry, as well as the most effective carbon acid catalysts. The optimal conditions of the studied reactions have been used to further the crude of practically important process PE rapeseed oil – the synthesis of biodiesel.

**Keywords:** carbon catalysts, esterification, transesterification, catalytic properties.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гринберг Г., Щепанская Г. Модифицированные жиры. -М.: Пищ. пром-сть, 1973.
2. Беззубов Л.П. Химия жиров. -М.: Пищепромиздат, 1962.
3. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. -М.: Пищ. пром-сть, 1966.
4. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
5. Ставицкая С.С. Каталитические свойства активных углей. -Saarbrücken: LAP Lambert Academ. Publ., 2012.
6. Селективная сорбция и катализ на активных углях / Под ред. академика НАН Украины В.В.Стрелко. -Киев: Наук. думка, 2008.
7. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Стрелко В.В. и др. // Катализ и катализаторы. -Вып.20. -1982. -С. 72—75.
8. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Ставицкий В.В. и др. // Укр. хим. журн. -1982. -**48**, № 2. -С. 164—167.
9. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Завьялов А.Н. // Там же. -1984. -**50**, № 11. -С. 1151—1154.
10. А.с. 767085 СССР. -Опубл. 7.06.1980.
11. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Кузнецова И.Р. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 4. -С. 581—588.
12. Ставицкая С.С., Панер Ц.Ф. // Катализ и катализаторы. -1984. -№ 22. -С. 83—85.
13. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Кузнецова И.Р. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 6. -С. 586—588.
14. Ставицкая С.С. // Журн. прикл. химии. -1998. -**71**, № 7. -С. 1145—1150.
15. Ставицкая С.С., Корвяков С.Г., Давыдов В.И. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, №2. -С. 165—168.
16. Стрелко В.В., Федоришин А.С., Ставицкая С.С. и др. // Журн. прикл. химии. -2010. -**83**, № 2. -С. 282—287.
17. Стрелко В.В., Федоришин А.С., Ставицкая С.С., Денисович В.А. // Катализ и нефтехимия. -2012. -№ 21. -С. 137—142.
18. Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтиярова В.И. // Успехи химии. -2011. -№ 80. -С. 955—970.
19. Zheng S., Kates M., Dube M.A., McLean D.D. // Biomass Bioenergy. -2006. -**30**. -P. 267—273.
20. Verziu M., Sojocar V., Hu J. et.al. // Green Chem. -2008. -№ 10. -С. 373—378.
21. Ma H., Li S., Wang. B. et.al. // J. Amer. Oil Chem. Soc. -2008. -№ 85. -P. 263—269.
22. MacLeod C.S., Harvey A.P., Lee A.F., Wilson K. // Chem. Eng. J. -2008. -**135**. -P. 63—68.
23. Macario A., Giordano G., Onida B. et.al. // Appl. Catal. A. -2010. -**378**. -P. 160—167.
24. Serio M.Di., Tesser R., Dimiccoli M.J. // J. Mol Catal. A: Chem. -2005. -**239**. -P. 111—119.
25. Zong M.-H., Duan Z.-Q., Lou W.-Y. et. al. // Green Chem. -2007. -№ 9. -P. 434—440.
26. Ставицкая С.С., Пузий А.М., Поддубная О.И., Цыба Н.Н. // Теорет. и эксперимент. химия. -2014. -**50**, № 3. -С. 185—189.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Поступила 20.10.2015