

УДК 620.92.579.66.

М.О.Будько, О.І.Василькевич, канд.хім.наук (Національний технічний університет України "КПІ", Київ)

Аналіз результатів експериментального дослідження впливу концентрації каталізатора та температури на перебіг реакції переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом

В роботі наведено результати експериментального дослідження переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом при зміні концентрації каталізатора та температури. Визначено значення температурного коефіцієнта та енергії активації реакції переестерифікації. Встановлено, що механізм цієї реакції у присутності КОН є результатом накладання кількох фізико-хімічних процесів.

В работе приведены результаты экспериментального исследования переэстерификации подсолнечного масла метиловым спиртом при изменении концентрации катализатора и температуры. Определены значения температурного коэффициента и энергии активации реакции переэстерификации. Установлено, что механизм этой реакции в присутствии КОН является результатом наложения нескольких физико-химических процессов.

Вступ. Як відомо, термін перебування реагуючих речовин у реакторі переестерифікації рослинних олій залежить від концентрації каталізатора та температури середовища. При цьому інші параметри даної реакції (початкові концентрації олій та метилового спирту, перемішування і тиск) лишаються майже незмінними.

На даний час існує багато гіпотез щодо оптимальної концентрації каталізатора та температурного режиму, які б забезпечили необхідний ступінь перетворення цільового продукту. Визначення цих оптимальних параметрів потрібно для:

- створення характеристичного рівняння реактора періодичної дії для процесу переестерифікації, яке описує зміну ступеня перетворення або концентрації основної вихідної речовини в часі. Дане рівняння дозволить визначити час, необхідний для перебування реагуючих речовин у реакторі [1];

- розробки математичної моделі процесу переестерифікації рослинних олій;

- оптимізації реакції переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом, тобто визначення оптимальних показників за відповідних умов.

Тому метою даної роботи є експериментальне визначення впливу концентрації каталізатора і температури на швидкість реакції переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом та вихід цільового продукту (біодизелю).

Реакція переестерифікації рослинних жирів (олій) метанолом є постійним об'єктом дослідження, оскільки її продуктом є метилові естери жирних кислот, які знаходять практичне застосування як біодизпаливо для двигунів внутрішнього згорання. Метилові естери можуть замінити до 10% дизельного палива, отже, це важлива складова відновлюваної енергетики. На даний час метилові естери промислово отримують шляхом нагрівання олій в присутності лужного каталізатора з надлишком метанолу. Побічним продуктом процесу є гліцерин, який необхідно очищувати від метанолу. Біодизпаливо також потребує очистки, зокрема, від залишків каталізатора та продуктів неповного перетворення. Ці фактори, а також необхідність нагрівання реакційної суміші, впливають на собівартість біодизельного палива і стримують його впровадження. Для підвищення конкурентоздатності біодизельного палива необхідна оптимізація технологічних параметрів на основі поглибленого вивчення фізико-хімічних закономірностей та математичного моделювання теплових і масообмінних процесів.

Методика проведення експериментальних досліджень. Для проведення експериментального дослідження реакції переестерифікації рослинної олії метиловим спиртом використана типова апаратурна схема, яка представлена на рис. 1.

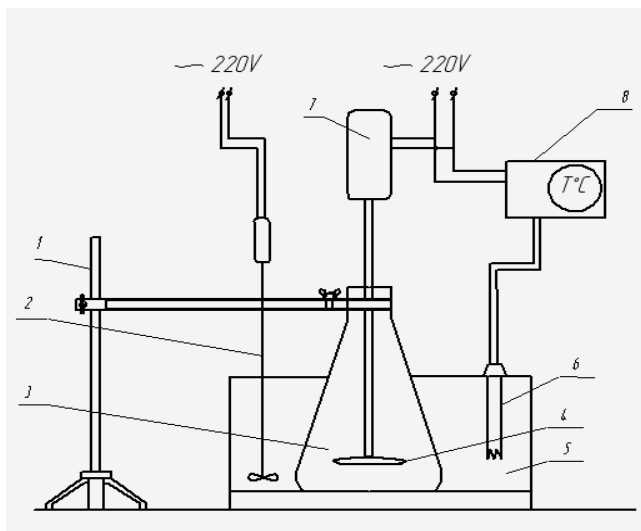


Рис. 1. Апаратурна схема експериментального дослідження реакції переестерифікації рослинних олій:
 1 – штатив; 2 – мішалка; 3 – реакційна колба; 4 – мішалка;
 5 – водяна баня; 6 – термостат; 7 – двигун мішалки;
 8 – терморегулятор.

Визначення виходу цільового продукту реакції переестерифікації (метилових ефірів) виконувалась за відомою методикою, яка викладена в роботі, де наведені початкові та крайові умови проведення експериментів [2]. Результати експериментів наведено в таблиці 1.

На сьогоднішній день питання про механізм перебігу реакції переестерифікації олій метанолом лишається дискусійним. В роботі [3] зроблено висновок, що швидкість процесу визначається швидкістю хімічної реакції, яка має механізм S_{N2} (бімолекулярне нуклеофільне заміщення). Цей висновок є сумнівним, оскільки реагенти – олія та

метиловий спирт – є рідинами, що не змішуються. Отже, реакційна система олія-спирт є гетерогенною. Це неводна емульсія, яка складається з двох рідких фаз: неполярної (олія) та полярної (спирт). А швидкість перетворення в гетерогенних системах може визначатися швидкістю не тільки хімічних, але і фізико-хімічних процесів.

В роботі [4] стверджують, що реакція переестерифікації протікає на поверхні розподілу фаз. Отже, лімітуючою стадією даного процесу може бути перенесення маси (масообмін), або дифузійне перенесення речовин між фазами. В роботі [5] показано, що надлишкове збільшення перемішування реакційної суміші олія-спирт призводить до емульгування, а швидкість реакції збільшується несуттєво. Ці дані дозволяють припустити, що на процеси, які відбуваються в системі олія-спирт впливає не лише кінетика хімічної реакції чи площа поверхні розподілу фаз, але й інші фізико-хімічні явища.

Швидкість гетерогенних процесів характеризується фактичним виходом цільового продукту або коефіцієнтом швидкості процесу в кінетичному рівнянні. Фактичний вихід продукту залежить від хімічних та фізичних факторів. Хімічними факторами є константи швидкостей реакції, а до фізичних відносяться величина міжфазної поверхні, коефіцієнт дифузії та інші фізичні властивості реагентів. Вид загального кінетичного рівняння залежить від того, в якій області проходить процес (кінетичній, дифузійній чи перехідній).

Таблиця 1. Вихід метилових ефірів при різних значеннях концентрації каталізатора та температури

Час реакції τ , хв	Концентрація KOH, %, при температурі 23°C			Концентрація KOH, %, при температурі 60°C		
	4,3	6,5	8,6	4,3	6,5	8,6
	Вихід метилових ефірів, %					
1	6,2	20,1	29,1	11,9	54,4	48,5
2	9,5	34,7	44,5	38,3	55,4	61,4
3	21,9	45,9	51,6	47,2	60,5	62,6
4	32,1	51,6	58,4	52,3	61,3	63,2
5	44,5	54,7	61,7	56,7	64,0	64,7
10	49,9	57,9	72,2	59,4	68,7	69,9
15	53,1	61,2	78,5	60,2	70,5	71,7
25	54,8	64,7	81,6	60,4	72,4	72,5
35	57,6	68,8	85,2	61,6	74,8	75,6
45	60,3	75,3	87,5	62,8	76,2	76,9

Вихід продуктів реакції залежить від часу перебування в реакторі реагуючих речовин. Відомо, що одним із головних факторів, які впливають на продуктивність апарату та його розміри, є швидкість реакції, що здійснюється в реакторі.

Швидкість хімічної реакції залежить від величини її константи та від концентрації реагуючих речовин або продуктів реакції:

$$v = \frac{\partial c}{\partial \tau} = k \cdot (a - x)^n, \quad (1)$$

де k (константа швидкості) – найбільш характерний показник ефективності роботи реактора; a – початкова кількість реагента; x – кількість реагента, що прореагувала за час τ ; n – порядок хімічної реакції.

Для реакції переестерифікації в загальному випадку коефіцієнт швидкості може мати таку залежність:

$$k = f(k_{xim}, D, \delta \dots), \quad (2)$$

де k_{xim} – константа хімічної реакції; D – коефіцієнт дифузії реагентів і продуктів реакції; δ – коефіцієнт поверхневого натягу на границі розподілу фаз.

Ця складна залежність може бути спрощена в результаті виключення ряду факторів для процесу в дифузійній, кінетичній або перехідній областях.

Лімітуючу стадію гетерогенного процесу можна визначити шляхом експериментального дослідження впливу різних факторів технологічного режиму на загальну швидкість процесу. Одним із таких факторів є температура.

Зважаючи на припущення багатьох авторів про те, що реакція переестерифікації має другий порядок [6], константа швидкості розраховувалася з використанням періоду напіврозпаду речовин (тобто $\tau_{1/2}$ – це час, за який утворилося 50% продукту реакції) згідно рівняння [7]:

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot C_{A_0}}, \quad (3)$$

де C_{A_0} – початкова молярна концентрація реагента А (олія), моль/л.

$$C_{A_0} = \frac{m_{олії}}{V_{розчину} \cdot M_{олії}}, \quad (4)$$

де $m_{олії}$ – маса соняшникової олії, г; $M_{олії}$ – молекулярна маса соняшникової олії, яка дорівнює 876,47 г/моль.

$V_{розчину}$ – об'єм розчину соняшникової олії та метилового спирту, який дорівнює 0,1125 л.

$$m_{олії} = V_{олії} \cdot \rho_{олії}, \quad (5)$$

де $V_{олії}$ – об'єм соняшникової олії, що використовувався у реакції, який дорівнює 0,1 л; $\rho_{олії}$ – густина соняшникової олії, дорівнює 927 г/л.

На основі рівнянь (4), (5) розраховано початкову молярну концентрацію реагента А (олії), що дорівнює:

$$C_{A_0} = \frac{92,7}{0,1125 \cdot 876,47} = 0,94 \text{ моль/л.}$$

Результати досліджень. На основі таблиці 1 було побудовано графіки залежності виходу метилових ефірів з концентрацією КОН 4,3% при різних значеннях температури.

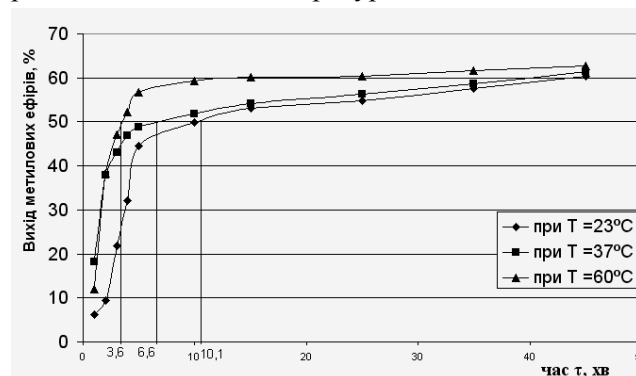


Рис. 2. Графіки залежності виходу метилових ефірів з концентрацією КОН 4,3% при різних значеннях температури.

Використовуючи рівняння (3) та рис. 2, розраховувалися константи швидкості при різних значеннях температури, які зведені в табл. 2.

Таблиця 2. Кінетичні параметри реакції переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом при концентраціях КОН 4,3 %

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$\tau_{1/2}, \text{c}$	$k, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$	$1/T \cdot 10^3, 1/\text{K}$	$-\lg k$
23	296	606	1,75	3,0	2,76
37	310	396	2,68	3,2	2,57
60	333	216	4,93	3,4	2,31

Індикатором характеру процесу служить вплив на нього температури. Справа в тому, що енергія активації дифузійних процесів $E_A < 30$ кДж/моль, а енергія активації хімічної взаємодії $E_A > 40$ кДж/моль. Отже, константа швидкості хімічної реакції набагато чутливіша до зміни температури, ніж коефіцієнт дифузії. Дійсно, якщо на кожен градус швидкість взаємодії змінюється на 10-30%, то швидкість транспорту речовин змінюється всього лише на 1-3%. В роботі [8] досліджено кінетику реакції переестерифікації дибутиладипату диоксановими спиртами і встановлено, що ця реакція має загальний порядок близький до двох та енергію активації 149 кДж/моль.

На основі даних табл. 2 проведено розрахунок енергії активації реакції переестерифікації за рівнянням Арреніуса (6), що в результаті дало дуже низькі значення:

$$E_A = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad (6)$$

де E_A – енергія активації; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – універсальна газова стала.

$$E_A = 8,31 \frac{296 \cdot 310}{310 - 296} \ln \frac{2,68 \cdot 10^{-3}}{1,75 \cdot 10^{-3}} = 23,163 \text{ кДж/моль};$$

$$E_A = 8,31 \frac{333 \cdot 310}{333 - 310} \ln \frac{4,93 \cdot 10^{-3}}{2,68 \cdot 10^{-3}} = 22,734 \text{ кДж/моль}.$$

Згідно правила Вант-Гоффа, якщо сумарна швидкість процесу при підвищенні температури на 10°C збільшується в 2-4 рази, то визначальною стадією є реакція та процес у кінетичній області [7]. Кількісно залежність швидкості хімічної реакції від температури виражається через температурний коефіцієнт, який показує, у скільки разів збільшується швидкість хімічної реакції.

Розрахунок температурного коефіцієнта швидкості реакції переестерифікації соняшникової олії γ :

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}; \quad (7)$$

$$1) \frac{2,68 \cdot 10^{-3}}{1,75 \cdot 10^{-3}} = \gamma^{\frac{310-296}{10}} \Rightarrow \gamma^{1,5} = 1,53 \Rightarrow \gamma = 1,3;$$

$$2) \frac{4,93 \cdot 10^{-3}}{2,68 \cdot 10^{-3}} = \gamma^{\frac{333-310}{10}} \Rightarrow \gamma^{2,3} = 1,84 \Rightarrow \gamma = 1,3.$$

Отримані дані температурних коефіцієнтів свідчать про те, що швидкість реакції переестерифікації збільшується в 1,3 рази, що не відповідає правилу Вант-Гоффа.

Прологарифмувавши рівняння Арреніуса (6), отримаємо рівняння прямолінійної залежності логарифма константи швидкості $\ln k$ від зворотної температури $1/T$. За даними таблиці 2 побудували графік у координатах $\lg k - 1/T$. Через експериментальні точки треба провести пряму та знайти тангенс кута нахилу з будь-яких двох точок графіка 3.

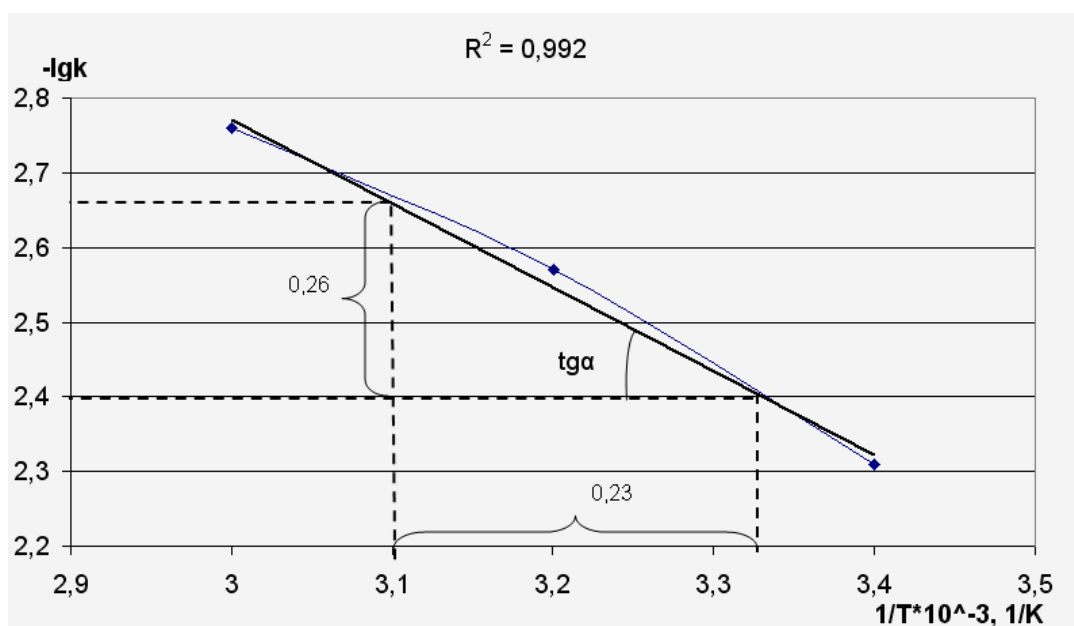


Рис. 3. Експериментальне визначення енергії активації графічним методом.

Результати розрахунків енергії активації підтверджуються даними графічного аналізу (рис. 3) рівняння (8):

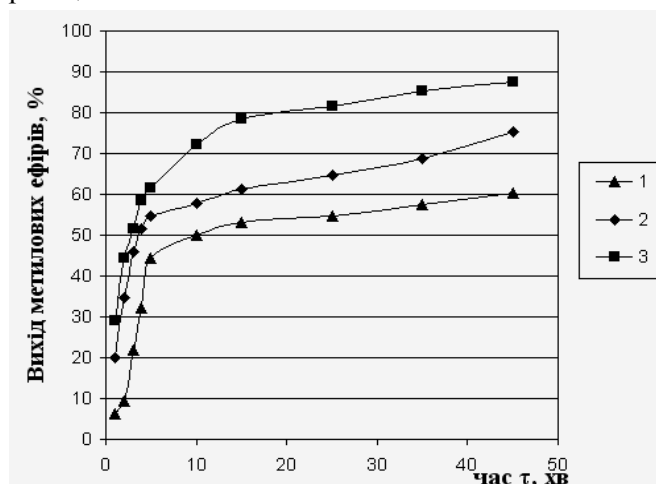
$$E_A = -2,3R(\lg \alpha); \tag{8}$$

$$E_A = -2,3 \cdot 8,31 \frac{-0,26}{0,23 \cdot 10^{-3}} = 21,606 \text{ кДж/моль.}$$

Отримані результати свідчать про малий вплив температури на швидкість реакції, що видно зі значення температурних коефіцієнтів, які становлять менше 2, та малі значення енергії активації, що не характерні для реакцій, які протікають у кінетичній області (50-150 кДж/моль). Той факт, що вплив температури в діапазоні 20-60°C є незначним, дозволяє стверджувати, що швидкість процесу не можна описати лише рівнянням кінетики.

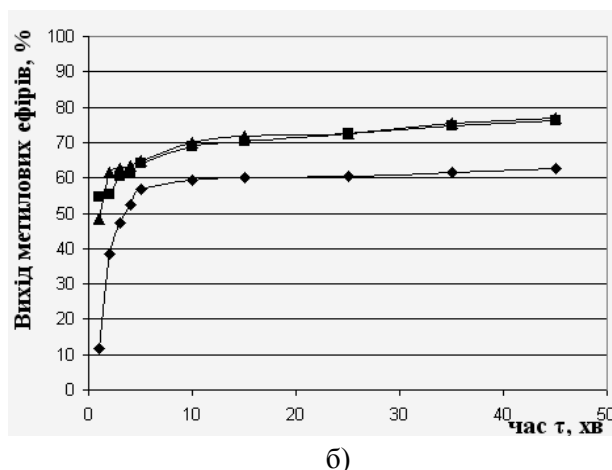
Оскільки реакція переестерифікації є каталітичною, то необхідно враховувати вплив концентрації каталізатора на її перебіг. Для дослідження впливу концентрації каталізатора на вихід метилових ефірів проведено експерименти, де було взято 0,4; 0,6 та 0,8 г КОН на 100 мл соняшникової олії, що становить 4,3; 6,5 та 8,6% відповідно до маси олії.

На рис. 4 наведено отримані при проведенні експерименту графіки залежностей виходу метилових ефірів від концентрації каталізатора КОН при температурах 23°C та 60°C та при тривалості реакції 45 хв.



а)

- 1 – при концентрації КОН 4,3%;
- 2 – при концентрації КОН 6,5%;
- 3 – при концентрації КОН 8,6%.



б)

Рис. 4. Графіки залежності виходу метилових естерів від концентрації каталізатора: а) при температурі 23°C; б) при температурі 60°C.

З рис. 4а видно, що вихід метилових естерів суттєво залежить від концентрації внесеного каталізатора. Так, при температурі 23°C максимальний вихід ефірів підвищується з 60,3 (4,3% КОН) до 87,5% (8,6% КОН), а при температурі 60°C (рис. 4б) даний показник збільшився з 62,8% (4,3% КОН) до 76,9% (6,5% КОН). Це пояснюється тим, що при збільшенні концентрації каталізатора швидкість реакції переестерифікації зростає. З отриманих залежностей випливає, що вихід естерів не збільшується пропорційно збільшенню концентрації каталізатора та температури. При температурі 60°C графік із концентрацією каталізатора КОН 8,6% накладається на графік із концентрацією КОН 6,5%, а максимальний вихід естерів при цьому складає 76,2 та 76,9%. Ці показники менші, ніж вихід метилових естерів при температурі 23°C з концентрацією 8,6% КОН. Це свідчить про накладання декількох фізико-хімічних явищ та ефектів, що супроводжують реакцію переестерифікації олії метиловим спиртом у присутності КОН. Під час перебігу реакції переестерифікації відбуваються такі фізико-хімічні процеси:

- реакція метилового спирту з КОН;
- перенесення соняшникової олії в гідрофільну (спиртову) фазу і навпаки;
- утворення продуктів реакції (метилових естерів жирних кислот і гліцерину);
- утворення побічних продуктів реакції (моно- та дигліцеридів);
- реакція гліцерину з КОН.

Описати процес переестерифікації рослинних олій метанолом одним кінетичним рівнянням неможливо, тому при створенні математичної моделі процесу переестерифікації необхідно враховувати й інші хімічні та фізико-хімічні перетворення.

У процесі реакції переестерифікації крім продуктів утворюються побічні продукти (ди-, моногліцериди та мила). В роботах [9, 10] зроблено висновок про вплив збільшення концентрації каталізатора на збільшення виходу кінцевих продуктів, але не надано інформації щодо кількості мила, яке утворюється в біодизелі та є негативним фактором при виробництві. Враховуючи це, було проведено експеримент для встановлення кількості мила в біодизелі. В результаті експериментів встановлено, що збільшення концентрації каталізатора не тільки прискорює реакцію переестерифікації, але й сприяє утворенню великої кількості мила (табл. 3), яке в подальшому ускладнює стадію очистки кінцевого продукту (біодизелю).

Таблиця 3. Зведені показники процентного вмісту мила в біодизелі при різних концентраціях внесеного каталізатора

Концентрація каталізатора КОН, %	Вміст мила в кінцевому продукті (біодизелі), %
4,3	0,8
6,5	1,0
8,6	1,47

В роботі [5] досліджено розподіл компонентів системи між ліпофільною (олія) та гідрофільною (спирт) фазами. Автори прийшли до висновку, що концентрація спирту в олії значно вища за концентрацію олії в спиртовій фазі. Для розчинності спирту характерна значна температурна залежність. Крім того, було вивчено вплив ряду добавок на взаємну розчинність олії та спирту. В роботі показаний позитивний вплив добавок на швидкість процесу переестерифікації, але не зрозуміло, чи досягли дослідники необхідного ступеня перетворення та за який час, а також відсутні дані щодо залежності впливу добавок на вихід естерів.

Для дослідження впливу добавок було проведено експеримент із переестерифікації соняшникової олії за умови присутності в системі олія-спирт різних видів поверхнево-активних речовин (ПАР), які можуть вплинути на розчинність вихідних речовин. Результати хроматографічного аналізу наведені на рис. 5.

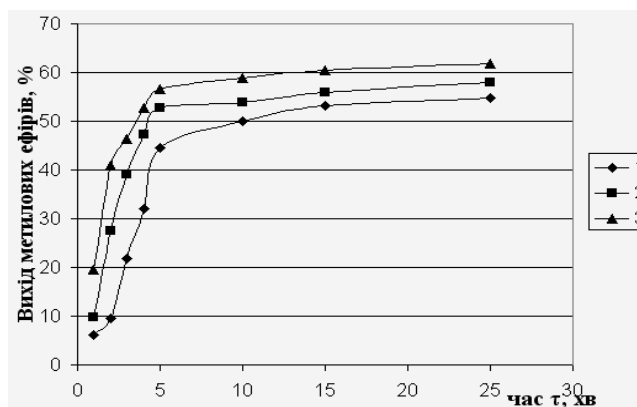


Рис. 5. Графік залежності впливу добавок на кінетику реакції переестерифікації соняшникової олії метанолом: 1 – контроль; 2 – ПАР (1); 3 – ПАР (2).

Таким чином, з рис. 5 видно, що додавання добавок несуттєво вплинуло на вихід метилових естерів, а відхилення від контролю не більше 10%.

У літературі відсутні дані щодо впливу кінцевого продукту (гліцерину) на подальший перебіг реакції переестерифікації.

На рис. 6 графічно показана наявність трьох основних ділянок на кінетичній залежності виходу естерів:

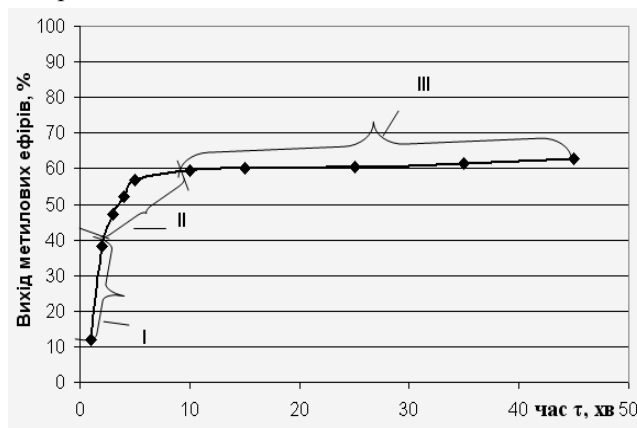
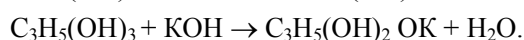
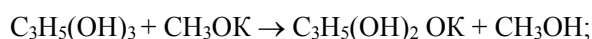


Рис. 6. Кінетична крива реакції переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом: I – перша ділянка; II – друга ділянка; III – третя ділянка.

На I ділянці кількість метилових ефірів у часі зростає відносно швидко.

При досягненні 40-50% виходу ефірів (II ділянка) утворюється значна кількість гліцерину і він починає реагувати з каталізатором, а також сольватує метанол.



Даний процес пояснюється тим, що гліцерин ($pK_a 10^{-13,99}$) є сильнішою кислотою, ніж метанол ($pK_a 10^{-15,49}$) [11]. Тому на даній ділянці швидкість реакції починає суттєво зменшуватися через змен-

шення кількості реагенту (спирту) та каталітично активного калію в складі CH_3OK .

На III ділянці швидкість реакції переестерифікації має постійний характер, а вихід продукту асимптотично наближається до 100%. Асимптотичний характер кінетичної кривої на III ділянці визначає значний проміжок часу перебування реагуючих речовин або часу перебігу реакції переестерифікації (не менше 2-х годин).

Отримані в результаті експериментального дослідження дані дають можливість зробити висновок про те, що кінетика переестерифікації олії метанолом у присутності КОН є результатом накладання кількох фізико-хімічних процесів:

- хімічної реакції переестерифікації;
- дифузії реагентів та каталізатора через поверхню розподілу фаз;
- взаємодії каталізатора та метанолу із продуктом реакції – гліцерином.

Вплив на ці явища може бути використано для керування швидкістю та виходом цільового продукту реакції переестерифікації рослинних жирів та виробництвом біодизпалива.

В результаті експериментального дослідження впливу концентрації каталізатора та температури на перебіг реакції переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом можна зробити такі **висновки**:

1. Температурні коефіцієнти реакції переестерифікації $\gamma = 1,3$ не відповідають правилу Вант-Гоффа для хімічних реакцій. Тому температура в діапазоні $20 \div 60^\circ\text{C}$ не виявляє помітного впливу на вихід продукту та швидкість реакції в цілому.

2. Розраховано значення енергії активації реакції переестерифікації двома методами (аналітичним та графічним), що дорівнюють $E_a = 22 \div 23$ кДж/моль. Ці значення не характерні для реакцій, які протікають у кінетичній області ($E_a = 50 \div 150$ кДж/моль).

3. Застосування 4,3% КОН знижує швидкість утворення метилових ефірів, але і цієї концентрації каталізатора достатньо для отримання необхідного ступеня перетворення з мінімальною кількістю мила в продуктах реакції.

4. Зі збільшенням концентрації внесеного каталізатора вихід метилових ефірів зростає і, відповідно, зростає кількість мила у біодизелі. Внаслідок цього ускладнюється стадія очистки при виробництві біодизпалива.

5. Вперше показано, що механізм реакції переестерифікації визначається не тільки хімічною

реакцією і взаєморозчинністю олії та спирту, але й накопиченням гліцерину, який взаємодіє з каталізатором та сольватує спирт.

6. Процес переестерифікації рослинних олій метанолом неможливо описати класичним кінетичним рівнянням другого порядку, тому необхідне створення математичної моделі процесу переестерифікації, яка буде враховувати специфічні хімічні та фізико-хімічні перетворення, що притаманні даній реакції.

1. Мухленов И.П., Авербух А.Я., Тумаркина Е.С., Фурмер И.Э. и др. Общая химическая технология: Учеб. Для химико-техн. вузов. В 2-х т. Т. 1: Теоретические основы химической технологии; под ред. И. П. Мухленова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 256 с.

2. Бурдико М.О. Умови експериментального визначення впливу концентрації каталізатора та температури на час протікання реакції переестерифікації рослинних олій метиловим спиртом // Відновлювана енергетика. – 2011. – № 4. – С. 76–79.

3. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швець В.Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза // Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швець. – М.: Химия, 1975. – 478 с.

4. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Дворецкий С.И., Таров В.П., Рязанцева И.А., Малахов К.С. Исследование кинетики процесса метанолиза при переработке растительного сырья в биотопливо // Вестник ТГТУ. – 2009. – Т. 15. – № 3. – С. 572–579.

5. Зернини И.А., Казаков Д.А., Вольхин В.В. Физико-химические закономерности процессов при производстве биодизеля второго поколения // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2011. – № 12. – С. 138–151.

6. Слюсаренко В.В. Совершенствование процессов получения биодизеля из семян: дис. доктора техн. наук : 05.18.12 / В.В.Слюсаренко; Технический университет Молдовы. – Кишинев, 2011. – 199 с.

7. Астрелін І.М., Запольський А.К., Супрунчук В.І., Прокоф'єва Г.М. Технологія процесів виробництва неорганічних речовин: Навч. Посібник / [За ред. Запольського А. К.] – К.: Вища школа, 1992. – 397 с.

8. Гурьянова О.П. Разработка методов получения сложных эфиров диоксановых спиртов из отходов производства изопрена: автореф. дис. на здобуття наук.ступеня канд. техн. наук : спец. 02.00.13 "Нефтехимия" / О.П.Гурьянова. – Самара, 2006. – 24 с.

9. Gemma Vicente, Mercedes Martinez, Jose Aracil Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems // Bioresource Technology 92. – 2004. – P. 297–305.

10. Darnoko D., Cheryan M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor // JAOCA. Vol. 77, – 2000. – № 12. – P. 1263–1267.

11. Григоров О.Н., Позин М.Е., Порай-Кошиц Б.А., Рабинович В.А. и др. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. Т. 3; под ред. Никольского Б. П. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград: Изд-во "Химия", 1965. – 1008 с.