

УДК 542.97+541.183.12

## НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ ИОНООБМЕННОГО КАТАЛИЗА

*Н. Г. Полянский*

За семь лет, прошедших со времени опубликования предыдущего обзора автора<sup>1</sup>, накоплен обширный экспериментальный материал по применению ионитов как катализаторов реакций органических соединений, расширен методический арсенал ионообменного катализа, испытаны новые типы ионитов и сделаны некоторые важные теоретические обобщения. За эти годы были опубликованы обзоры Андреаса<sup>2</sup>, Сугихары<sup>3</sup>, Калдора<sup>4</sup> и Мулдера<sup>5</sup>; в наиболее полном из них<sup>3</sup> цитировано 136 литературных источников, в основном до 1960 г. Настоящий обзор посвящен теоретическим вопросам ионообменного катализа и применению ионитов в качестве катализаторов гидролиза, гидратации, дегидратации, этерификации, алкилирования, полимеризации, изомеризации и конденсации органических соединений.

Библиография — 254 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Теоретические вопросы ионообменного катализа	504
II. Ионообменный катализ в органическом синтезе	506

## I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИОНООБМЕННОГО КАТАЛИЗА

В известной монографии Гельферих<sup>6</sup> развит понятие об эффективности ионита  $q^1$ , связав ее величину с величиной  $\lambda$  коэффициента распределения реагентов между фазами катализатора и раствора. Жидкость, окружающая зерна ионита, он рассматривает как инертную массу, играющую роль носителя и поставщика реагирующих веществ. Этот внешний раствор находится в состоянии равновесия с жидкой фазой, иммобилизованной ионитом и являющейся единственной областью протекания реакции. Поскольку иммобилизованная жидкость не отделена от активных центров ионита границей раздела, автор<sup>6</sup> считает ионообменный катализ специфической разновидностью гомогенного, признавая, однако, что в процессах транспорта веществ могут наблюдаться эффекты внутريدиффузионного торможения, свойственные только гетерогенному катализу.

Сочетая понятие об эффективности ионита с представлениями о квази-гомогенном протекании реакций в ионообменном катализе, Гельферих<sup>6</sup> рассмотрел связь этой величины с коэффициентом распределения реагентов между фазами.

Определяя коэффициент распределения как отношение молярности реагента в фазе ионита  $m_{AB}$  и в растворе  $\bar{m}_{AB}$ , имеем:

$$\bar{m}_{AB}/m_{AB} = \lambda \quad (1)$$

Тогда скорость реакции в присутствии ионита должна быть равна:

$$v_n = k_n \bar{m}_{AB} = k_n m_{AB} \lambda \quad (2)$$

а в гомогенных условиях:

$$v_r = k_r m_{AB} \quad (3)$$

Учитывая, что обе константы скорости пропорциональны концентрации каталитически активных ионов  $m_{кат}$ , которые берутся в эквивалентных количествах, имеем:

$$k_H = k'_H m_{кат} \quad (4)$$

$$k_r = k'_r m_{кат} \quad (5)$$

Подставив значения  $k_H$  и  $k_r$  из (4) и (5) в (2) и (3), после соответствующих преобразований, получим:

$$q = (k'_H/k'_r) \lambda \quad (6)$$

Уравнение (6) характеризует важную специфическую особенность ионообменного катализа и подчеркивает возможные различия состава реакционной массы в фазе ионита и в объеме наружного раствора.

Экспериментальное определение коэффициента распределения представляет известные трудности<sup>7</sup>, но их искусно обошел Тартарелли, убедительно подтвердивший уравнение (6) на примере гидролиза ряда эфиров карбоновых кислот и алифатических спиртов<sup>7</sup>. Работы этого направления, пока еще весьма немногочисленные, имеют большое значение для понимания того, как факторы, от которых зависит коэффициент распределения (природа растворителя, размеры молекул реагентов, строение пространственной сетки ионитов), влияют на ход реакций ионообменного катализа.

Важное значение для теории и практики ионообменного катализа имеет стабильность ионита в работе. Многие факты снижения каталитической активности ионитов в реакциях, проводимых при повышенной температуре, естественно объясняются постепенным уменьшением концентрации каталитически активных ионов. Внутренние причины и механизм подобных изменений у катионитов и анионитов были рассмотрены в ряде работ автора и сотр. В некоторых работах, особенно в<sup>8,9</sup> была установлена связь между термической устойчивостью и каталитической активностью ионообменных материалов в реакциях полимеризации третичных амиленов; правомерность такого подхода была подтверждена при исследовании кинетики рацемизации  $d(+)$ - $\alpha$ -изобутилдезоксibenзоина<sup>10</sup>.

Однако было бы неправильно сводить все причины изменения активности ионитов только к эффектам десульфирования, деаминирования или деградации. Во многих реакциях, проходящих в очень мягких условиях (гидратация окиси пропилена<sup>11</sup>, разложение диазоуксусного эфира<sup>12, 13</sup>), было отмечено быстрое уменьшение активности сульфокатионитов, хотя их десульфирование в условиях опытов мало вероятно. В этих случаях поры зерна катионита оказывались заблокированными продуктами реакции, затрудняющими подход новых молекул реагента к активным центрам. В работе<sup>12</sup> показано, что пространственная затрудненность доступа к части противоионов, содержащихся в зерне смолы, такова, что при комнатной температуре они даже не определяются алкалиметрическим титрованием по<sup>14</sup>. Только при кипячении зерен отработанной смолы с водным раствором сульфата натрия из зерен выделяется количество ионов водорода, отвечающее первоначальной обменной емкости; одновременно с этим десорбируется и газообразный азот — продукт реакции разложения диазоуксусного эфира, ответственный за снижение активности катализатора.

В результате блокировки значения константы скорости реакции, довольно быстро падают до некоторой предельной величины, тем меньшей чем выше степень поперечной связанности катионита-катализатора. С изменением активности катионита меняется и кинетический порядок реакции<sup>13</sup>.

В рассмотренном случае изменение активности катализатора описывается уравнением:

$$H = (H_A - H_R) e^{-\frac{\alpha u}{H_0}} + H_R, \quad (7)$$

в котором  $H$  — активность в данный момент времени при степени превращения реагента  $u$ ,  $H_A$  и  $H_R$  — соответственно начальная и предельная остаточная активность,  $H_0$  — идеальная активность катионита без помех со стороны диффузионных эффектов,  $\alpha$  — коэффициент уменьшения активности, являющийся мерой вероятности задержки газообразного азота в зерне и  $e$  — основание натуральных логарифмов. Следует отметить, что (7) можно считать общим уравнением изменения активности ионита под влиянием блокировки любыми продуктами реакции.

Причины снижения активности макропористых ионитов и специальные аспекты кинетики каталитических реакций в их присутствии рассмотрены в работе<sup>15</sup>. В этом исследовании сделана полезная попытка оценки оптимальной пористости катализатора, при которой достигается максимальная активность.

В работе<sup>16</sup> сформулирована математическая теория скорости реакций ионообменного катализа, в которой учтено влияние размера зерен смолы, степени поперечной связанности и коэффициента распределения реагентов.

Таким образом, в ионообменном катализе на протяжении рассматриваемого периода появились ростки новых тенденций обобщения разрозненных экспериментальных данных. Конечной целью этого этапа развития является создание полной количественной теории реакций, протекающих в присутствии ионитов.

## II. ИОНООБМЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

### 1. Реакции гидролиза

Ввиду обратимости реакций гидролиза, их очень редко проводят, по крайней мере с препаративными целями с применением схем периодического действия<sup>17, 18</sup>. В этих случаях в качестве реактора применяют трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещая ее в термостатированную баню и вводя в реакционную смесь катализатор по достижении заданной температуры. При работе с веществами, чувствительными к кислороду воздуха<sup>17</sup>, процесс проводят в атмосфере азота.

Статический метод удобен для определения коэффициента распределения реагентов и растворителей между катионитом и реакционной массой. Определения делают быстро, не допуская изменения реагентов во время анализа реакционной смеси в наружном растворе и в ионите по достижении равновесия<sup>6</sup>. Если для определения коэффициента распределения используют катионит не в водородной, а в натриевой форме<sup>7</sup>, то опасность гидролиза во время анализа устраняется.

В отдельных случаях статическим методом пользуются для изучения кинетики гидролиза<sup>19</sup>, выдерживая определенное время реакционную

смесь и катализатор в термостатированных запаянных ампулах в центрифуге, а затем затормаживая реакцию охлаждением и анализируя содержимое.

Динамические методы, хотя и более сложные по аппаратурному оформлению, широко применяются как в препаративных работах<sup>20-22</sup>, так и при изучении кинетики гидролиза<sup>7, 23-25</sup>. В этих случаях в качестве реактора применяют колонку с фиксированным слоем ионита, на который непрерывно подается реакционная смесь. При отгонке летучих продуктов реакции<sup>20</sup> или ее совмещения с экстракцией<sup>21</sup> равновесие сильно сдвигается в сторону гидролитического расщепления эфира. Таким образом достигается повышение производительности установки и выхода целевого продукта<sup>27</sup>, а также снижение энергетических затрат<sup>21</sup>. Некоторые реакции, например гидролиз монобутирата трихлоргидрина пентаэритрита<sup>22</sup>, можно осуществить только в динамических условиях. Рациональная схема непрерывного действия, обеспечивающая протекание гидролиза с количественным выходом продуктов при минимуме тепловых затрат, описана в работе<sup>21</sup>.

Для создания благоприятного гидродинамического режима в ионитовых колонках наиболее предпочтительно использование сульфополистирольного катализатора с гранулами кольцеобразной формы<sup>22</sup> и ионитов, совмещенных с термопластичным пористым полиэтиленом<sup>21</sup>.

С применением ионитовых катализаторов проведен гидролиз следующих веществ\*: этилацетата<sup>27</sup> (КУ-1), метилацетата<sup>28</sup>, метиллактата<sup>29</sup> (Дуолит-С25), аллилацетата<sup>30</sup> (Амберлит-IR 120), этилмалоната<sup>31</sup> (Дауэкс-50 W), эфиров дикарбоновых кислот<sup>32</sup> (КУ-2), простых виниловых эфиров алифатических и ароматических спиртов<sup>20</sup> КУ-2 и СГ-50), сахарозы (Амберлит-IR 120+Амберлит-IRA410)<sup>33</sup>, крахмала<sup>34</sup> (сульфоуголь), фракций белков с молекулярным весом 600—2000<sup>35</sup> (КМТ), фенилаланиновых пептидов<sup>17</sup> (Амберлит-IR113) и иодистого этила<sup>19</sup> (различные аниониты). В последнем случае аниониты играют роль прямого участника реакции, связывая кислые продукты и этим обеспечивая смещение равновесия.

Наиболее типичными катализаторами омыления эфиров являются катиониты в водородной форме, в редких случаях промотируемые ионами Ag<sup>30, 36</sup> и некоторых элементов IVB и VB групп периодической системы Д. И. Менделеева<sup>29</sup>. Во всех исследованных реакциях сульфокатиониты превосходили по эффективности карбоксильные смолы. Отдельные реакции, как, например, омыление винилфенилового эфира, идут только на сульфокатионитах.

Эффективность действия катионитов в реакциях гидролиза зависит не только от природы активных групп, но и от строения высокомолекулярного каркаса. В подтверждение сошлемся на реакцию гидролиза зарина, которая очень слабо ускоряется сульфобенальдегидным катионитом с компактной пространственной сеткой, но легко проходит в присутствии сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола<sup>37</sup>.

Подавляющее большинство реакций гидролиза проводят в мягких температурных условиях, обеспечивающих довольно высокую стабильность катионитов. Поэтому большая часть встречающихся в литературе весьма оптимистических данных о сроке службы катионитовых катализаторов не вызывает сомнений. По утверждению советских исследователей<sup>22</sup>, гранульный катионит на основе сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола при периодическом использовании в течение

\* Здесь и далее в скобках указана марка ионита.

3 лет при гидролизе эфиров и этерификации работал 500 час. без регенерации и изменения обменной емкости. Матричные иониты, содержавшие 50 вес. % Амберлита-IR120 и столько же полиэтилена даже после 5000 часов работы не обнаружили никаких изменений<sup>21</sup>. Однако при использовании катионита Дауэкс-50wX8 в качестве катализатора инверсии концентрированных растворов сахарозы<sup>38</sup> наблюдались явления блокировки катализатора, усиливавшиеся с повышением температуры.

Можно без преувеличения утверждать, что кинетические аспекты ионообменного катализа исследованы наиболее обстоятельно на примере реакций гидролиза.

Как и в гомогенном кислотном катализе, скорость гидролиза в присутствии ионитов при прочих равных условиях увеличивается с возрастанием общего количества каталитически активных ионов. В некоторых случаях, как, например, при гидролизе зарина в водном растворе (катализатор—сульфокатионит)<sup>37</sup>, скорость реакции является линейной функцией количества введенного катализатора. Удельная константа скорости таких реакций, отнесенная к 1 г катионита или 1 мг-экв сульфогрупп, не зависит от количества катализатора. Если, однако, каталитический процесс идет с диффузионными торможениями, то соотношения усложняются. При изучении инверсии сахарозы в водном растворе<sup>39</sup> замечено непрерывное снижение удельной константы скорости от  $4,63 \cdot 10^{-6}$  до  $3,96 \cdot 10^{-6} \text{сек}^{-1} \text{мг-экв}^{-1}$  с увеличением количества введенного катионита KPS-200 от 1,16 до 6,87 г. В водно-диоксановом растворе удельные константы скорости гидролиза диэфиров дикарбоновых кислот с увеличением концентрации катионита КУ-2 до 25% сохраняют постоянное значение<sup>40</sup>, но затем начинают падать, что авторы объясняют недоступностью части ионов  $\text{H}^+$  в сульфогруппах вследствие диффузионного торможения.

Как и в гомогенном кислотном катализе, на скорость гидролиза в присутствии ионитов влияет прочность атакуемой связи, зависящая от химического строения вещества. Однако в отличие от гомогенного катализа в реакциях на ионитах большую роль играет стерический фактор, определяемый соотношением размеров реагирующих молекул и расстояния между противоионами ближайших активных групп катализатора. Этим объясняется часто наблюдаемое влияние размеров молекул реагента на скорость превращения. Авторы работы<sup>41</sup> показали, что метилацетат гидролизуется в 5 раз быстрее бутилацетата, а последний — всего в 1,2 раза быстрее метилвалерианата. Для эфиров кислот  $\text{C}_5$  (валериановой, триметилуксусной и изовалериановой) отношение констант скорости равно 3,29 : 1,31 : 1, что указывает на замедление реакции для соединений с разветвленной цепью; аналогичные данные для *n*- и изопропилацетата приведены в работе<sup>7</sup>.

Признавая роль стерических условий как важного кинетического фактора в ионообменном катализе, не следует переоценивать ее. Так, по скорости гидролиза дисахариды сильно отличаются друг от друга, хотя пространственные условия протекания реакции почти одинаковы. Сахароза, у которой связь  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , сочленяющая остатки моносахаридов, менее прочная, чем у ее изомеров, гидролизует на катионите KPS-200 в 100 раз быстрее, чем мальтоза или целлобиоза<sup>13</sup>.

Большое влияние на скорость гидролиза оказывают добавки индифферентных растворителей. При исследовании кинетики гидролиза этилацетата<sup>27</sup> и ацетанилида<sup>42</sup> в водно-ацетоновых растворах установлено, что константа скорости реакции снижается с увеличением молярной доли ацетона. Нужно полагать, что замедление реакции с возрастанием концентрации органического растворителя связано не только с уменьшением

диэлектрической постоянной, но и с изменением распределения реагирующих молекул между твердой и жидкой фазами. По мере повышения содержания ацетона растет относительное количество воды, поглощаемое смолой, а это затрудняет проникновение в твердую фазу сравнительно трудно растворимых веществ. Обобщая результаты своих наблюдений, авторы работы<sup>42</sup> рекомендуют проводить гидролиз трудно растворимых веществ при минимальном содержании органического растворителя, необходимом для их полного растворения. Связь между скоростью реакции и диэлектрическими свойствами среды не всегда однозначна. Например, скорость гидролиза диметилсебацата в водно-диоксановых и водно-ацетоновых растворах в присутствии катионита КУ-2 изменяется с соотношением вода: органический растворитель по кривой с максимумом<sup>32</sup>.

Влияние органического растворителя на величину эффективности ионита по Гамметту подробно рассматривалось в предыдущем обзоре<sup>1</sup>. В водных растворах эффективность среднесшитых ионитов при гидролизе ацетатов<sup>7</sup> и этилацетоацетата<sup>31</sup> больше единицы. Эффективность сильно сшитого катионита<sup>22</sup> при гидролизе метилацетата значительно меньше единицы, что, видимо, связано с диффузионным торможением.

Особенно чувствительны к изменению содержания мостикообразующего компонента реагенты с большими молекулами. На примере гидролиза зарина<sup>37</sup> было установлено быстрое возрастание константы скорости реакции с уменьшением содержания дивинилбензола в смоле от 8 до 1% и показано, что слабо сшитый катионит приближается по каталитической активности к растворимым кислотам.

Для выяснения роли диффузионного торможения многие исследователи изучали влияние зерненности катионита на кинетику реакции. С изменением размера зерен катионита в довольно широких пределах константы скорости гидролиза этилацетата<sup>25</sup> и ацетамида<sup>43</sup> сохраняют практически постоянные значения, так как лимитирующей стадией здесь является сам акт химического взаимодействия.

В реакциях с участием больших или разветвленных молекул влияние внутренней диффузии на кинетику проявляется более резко. При гидролизе сахарозы в статических<sup>18</sup> или динамических<sup>23,38</sup> условиях установлено значительное повышение скорости реакции с измельчением катионита, причем в работе<sup>23</sup> показана линейная зависимость константы скорости реакции от размеров зерен катализатора. При гидролизе зарина<sup>37</sup> крутизна кинетических кривых увеличивалась с уменьшением диаметра зерен катализатора и с повышением температуры.

Расчет энергии активации гидролиза зарина на Амберлите-IR100 дал малую величину — 5500 кал/моль, также свидетельствующую о том, что внутренняя диффузия является лимитирующей стадией процесса. Однако для той же реакции, но в присутствии смолы Дауэкс-50 с более рыхлой структурой пространственной сетки энергия активации найдена равной 11200 кал/моль; близкие величины получены для гидролиза этилацетата<sup>27</sup> и диметилсебацата<sup>32</sup>.

Скорость гидролиза зарина<sup>37</sup> на катионите Дауэкс-50 не зависит от числа оборотов мешалки. Между тем, в присутствии более активного катализатора — Амберлита-IRA400 константа скорости при 60; 800 и 1000 об/мин составляет соответственно 5,3; 7,5 и 8,5 час<sup>-1</sup> при 20°, что позволяет говорить о пленочной диффузии как лимитирующей стадии.

Таким образом, характер лимитирующей стадии зависит от природы катализатора.

## 2. Реакции гидратации

Гидратацию органических веществ, как и гидролиз, осуществляют в статических условиях<sup>44</sup> или в потоке реагирующих веществ<sup>45</sup>.

Некоторые методические трудности вызывает гидратация непредельных углеводов, образующих с водой систему несмешивающихся жидкостей. Для обеспечения эффективного контакта взаимодействующих веществ с катализатором разрабатывались различные методы, которые сводились к особой подготовке катионита<sup>54</sup> или гомогенизации жидкой фазы путем введения растворителя или эмульгатора<sup>46-48</sup>. Значительное повышение конверсии углеводов в спирты достигнуто применением смешанных газо-жидкофазных процессов, в которых реакция протекает в тонкой пленке воды вокруг зерен катионита, а ее продукты непрерывно отводятся избыточной водой<sup>45</sup>.

Для повышения равновесной конверсии третичных амиленов при их гидратации в составе пентан-амиленовой фракции, автор совместно с Козловой<sup>44</sup> предложил проводить процесс в присутствии большого избытка воды, удерживая катализатор — катионит КУ-2 — на границе раздела фаз в гидрофобизированном состоянии; гидрофобизация осуществлялась замещением части противоионов водорода на триоктиламин по способу Ласкорина<sup>49</sup>. Гидратацию осуществляли в реакторе из нержавеющей стали, снабженном механической мешалкой. Интересно отметить, что достижение равновесия ускорялось добавками анионита, действовавшего, по всей вероятности, по тому же механизму, что и при гидролизе сахарозы<sup>33</sup>. Применение гидрофобизированного катионита обеспечило повышение конверсии третичных амиленов до 13 против 2,7% по ранее описанному способу<sup>50</sup>.

При эксплуатации установки непрерывного получения третичного бутилового спирта для повышения конверсии изобутилена пришлось отказаться от применения принципа противотока<sup>51</sup>. По утверждению авторов работы<sup>51</sup>, наилучший контакт между реагентами и наибольшая конверсия достигаются при подаче воды и изобутилена на слой катионита в направлении сверху вниз.

Иониты использованы для гидратации следующих веществ: третичных амиленов<sup>44, 46</sup> (КУ-1, КУ-2), 2-метилпентена-1<sup>46</sup> (КУ-1), 2-диоксиметилнорборнена-5<sup>52</sup> (Дауэкс-50), ацетилена<sup>53</sup> (КУ-2), углеводов с двойной и тройной связью<sup>54</sup> (Аласьон CS); окиси пропилена<sup>11</sup> (КУ-2, фосфорнокислые катиониты) и углеводов с лактонными циклами<sup>55</sup> (Амберлит-IRA400).

Считается, что гидратация в присутствии катионитов в водородной форме протекает через промежуточное образование иона карбония<sup>1</sup>. Предпочтение почти всегда отдают сульфокатионитам, но при гидратации таких реакционноспособных веществ, как окись пропилена, можно использовать фосфорнокислые и даже карбоксильные смолы<sup>11</sup>. В качестве катализаторов реакции Кучерова<sup>53, 54</sup> применяют катиониты в Hg-форме. Судя по условиям получения катализатора, он должен содержать также противоионы H<sup>+</sup>; поэтому представляется интересным изучить зависимость каталитической активности ионита от содержания различных противоионов. Работами румынских авторов было показано, что в присутствии смолы CS-1 в Cu-, Zn- или Cd-форме ацетилен подвергается главным образом не гидратации, а полимеризации<sup>56</sup>.

При практическом использовании в качестве катализаторов гидратации катиониты претерпевают разнообразные изменения. Во-первых, с изменением набухания под действием реакционной массы или тепловых эффектов реакций<sup>1</sup> возможно растрескивание зерен. Заслуживающий

внимания способ профилактики этого явления состоит в применении крупногранулированных<sup>57</sup> или матричных катионитов<sup>21</sup>. Во-вторых, возможны эффекты блокировки активных групп катионита за счет присоединения к ним реагентов<sup>58</sup> или продуктов реакции<sup>11</sup>. В-третьих, при повышенной температуре в катионитах происходят необратимые химические изменения (например, десульфирование). Как показали автор и Тулунов<sup>58-60</sup>, этот процесс протекает с большой интенсивностью в водных, спиртовых и других средах, усиливаясь с повышением температуры реакционной массы или увеличением теплового эффекта реакции. Термическое десульфирование и другие виды старения катионитов приводят к уменьшению выхода продуктов гидратации<sup>45</sup>.

Термическая устойчивость и каталитическая активность сульфокатионитов в реакциях гидратации зависят от структуры высокомолекулярного каркаса. Для многих реакций наличие сульфогрупп является необходимым, но не всегда достаточным условием высокой эффективности катионитов как катализаторов. Например, гидратация ацетиленов гладко протекает в присутствии сульфокатионита КУ-2 и не катализируется сульфифенолформальдегидной смолой КУ-1<sup>53</sup>. Сульфоасфальтен, нанесенный на силикагель, не катализирует гидратацию третичных амиленов<sup>61</sup>.

Большое влияние на эффективность каталитического действия, а также и на характер основной реакции, оказывает влажность катионита. В работе<sup>8</sup> показано, что в случае третичных амиленов, катионит КУ-2 с влажностью  $< 24\%$  катализирует только полимеризацию. При дальнейшем повышении влажности прочность связи молекул воды с сульфогруппами уменьшается, и это облегчает ее присоединение по двойной связи углеводородов. При проведении реакции в присутствии большого избытка воды гидратация третичных амиленов почти не сопровождается полимеризацией<sup>44</sup>.

Из всех олефинов  $C_5$  третичные амилены наиболее легко образуют карбониевые ионы, и потому практически только они и присоединяют элементы воды в присутствии катионита КУ-2. Амилены нормального строения, а также 3-метилбутен-1, по данным<sup>62</sup>, даже при очень длительном нагревании с гидратированной смолой КУ-2 при  $75^\circ$  не изменяются. Все это послужило основой для решения вопроса о селективном извлечении третичных амиленов из многокомпонентных смесей<sup>62</sup>.

Скорость гидратации олефинов и других трудно растворимых в воде веществ увеличивается под влиянием добавок индифферентных органических растворителей, улучшающих контакт между катализатором и реагентами. Этот принцип нашел интересное практическое применение<sup>46</sup>, но вопрос о количественной связи между скоростью реакции и природой растворителя еще не решен.

Гидратации олефинов часто сопутствуют побочные реакции полимеризации и изомеризации, также протекающие с участием иона карбония. Образование полимеров наблюдалось при гидратации пропилена<sup>45</sup>, изобутилена<sup>51</sup>, третичных амиленов<sup>63</sup>. С изменением условий проведения реакции побочные процессы могут стать основными.

### 3. Реакции дегидратации

Дегидратацию в препаративных целях часто проводят в условиях периодического процесса. Если реакция проходит в присутствии азеотропирующего растворителя<sup>64</sup>, то к реактору подключают обратный холодильник с водоотделительной ловушкой и ведут процесс до выделения стехиометрического количества воды. В некоторых случаях органический



продукт дегидратации отгоняют с водяным паром, поддерживая этим определенное состояние влажности катионита и создавая мягкие условия реакции<sup>65</sup>.

Дегидратацию в промышленных условиях проводят в основном на установках непрерывного действия. Советские авторы<sup>66, 67</sup> предложили рациональную опытно-промышленную схему для получения изобутилена, применив для сокращения энергетических затрат реактор без теплообменных элементов. Удачным размещением катионита КУ-1 в верхней части реактора был обеспечен свободный транспорт веществ и высокая производительность установки (1300—1400 кг/час)<sup>68</sup>.

Проточная установка для исследования кинетики дегидратации описана в работе<sup>69</sup>. Ее оригинальной частью является устройство для непрерывного отбора проб катализатора с помощью микрошприца, вводимого в рабочее пространство через силиконовую диафрагму.

Иониты применяли для дегидратации следующих веществ: пентанола-1<sup>64</sup> (КУ-2), циклогексанола<sup>70</sup> (КУ-2), метилциклогексилкарбинола<sup>71</sup> (КУ-2), ментола<sup>72</sup> (сульфополифенильный катионит), терпингидрата<sup>65</sup> (КУ-2), диметилфенилкарбинола<sup>73</sup> (КУ-2, фосфорнокислые катиониты), диметилвинилэтилкарбинола (КУ-1)<sup>74</sup>, симметричных ацетиленовых гликолей (КУ-1)<sup>75</sup> и касторового масла<sup>76</sup>. Все перечисленные катиониты использовались в водородной форме.

Не подлежит сомнению, что использование дешевых сульфифенолформальдегидных катионитов для дегидратации спиртов, отщепляющих воду при температуре  $< 100^\circ$ , вполне оправдано. В этих условиях обменная емкость и другие физико-химические свойства смолы меняются незначительно<sup>60</sup>. С повышением температуры потери емкости таких смол в водных<sup>60</sup>, углеводородных<sup>8</sup> и спиртовых<sup>60</sup> средах резко возрастают. Таким образом, утверждение французских авторов о возможности использования сульфифенолформальдегидных катионитов<sup>77</sup> до  $210^\circ$  неосновательно. Значительно более стабильный катионит КУ-2<sup>60</sup> можно использовать в качестве катализатора дегидратации до  $150^\circ$ , а при однократном применении — до  $200^\circ$ . Если же условия эксперимента требуют проведения процесса при температуре выше  $200^\circ$ , то целесообразно испытать недавно описанные весьма термостабильные сульфополифенильные катиониты<sup>72</sup>.

Поскольку каталитически активными являются водородные формы катионитов, их эффективность определяется в первую очередь силой кислотных свойств. Как показано в работе<sup>78</sup>, карбоксильный катионит СГ-1 не катализирует дегидратацию третичного амилового спирта. Более кислый Р-содержащий катионит РФ ускоряет реакцию, но равновесие в его присутствии устанавливается значительно медленнее, чем на катионите КУ-2. Тот же ряд сравнительной активности сульфо- и фосфорнокислых катионитов установлен в работе<sup>73</sup>, причем для последних показано влияние строения высокомолекулярного каркаса на кинетику дегидратации диметилфенилкарбинола. Из исследованных Р-содержащих катионитов наименее активным оказался фосфат циркония.

Большое влияние на активность катионитов оказывает их влажность. Обобщая накопленный экспериментальный материал, можно сказать, что во многих случаях дегидратации веществ с небольшим молекулярным весом, например, этилового<sup>69</sup> и трет.-бутилового<sup>79</sup> спиртов, поглощение влаги приводит к снижению активности катионитов. При дегидратации веществ с крупными или разветвленными молекулами, как, например, терпеновых спиртов<sup>80</sup>, иммобилизованная вода разрыхляет пространственную сетку катионита, смягчая стерические препятствия при образовании карбониевых ионов и этим ускоряя реакцию.

Важным фактором управления реакциями дегидратации на ионитах, позволяющим воздействовать на характер и выход образующихся продуктов, является изменение состава среды путем введения индифферентных растворителей. Достоинные внимания данные по этому вопросу содержатся только в работе<sup>81</sup>, из которой вытекает необходимость весьма осторожного подхода к выбору растворителя. Так, при получении диамилового эфира, введение высококипящих углеводородных растворителей не обеспечивает выигрыша ни в выходе продукта, ни в продолжительности эксперимента. Если же реакцию вести в среде *p*-ксилола, то из-за его алкилирования спиртом выход эфира снижается на 17%. По той же причине нецелесообразно пользоваться добавками ксилола при получении ди-*n*-октилового эфира. Зато введение *n*-нонана затрудняет полную дегидратацию октилового спирта на катионите КУ-2 и обеспечивает повышение выхода октилового эфира на 29%.

Большое влияние на природу продуктов дегидратации оказывает температура процесса. На примере дегидратации первичных спиртов авторы работы<sup>82</sup> убедительно показали, что в присутствии катионита КУ-2 образуются преимущественно простые эфиры, если процесс ведется при 135° в течение 5 час. С повышением температуры и времени контакта в катализате наблюдалось увеличение относительного количества алкенов.

Как и в случае гомогенного кислотного катализа, скорость дегидратации на ионитах с увеличением концентрации каталитически активных ионов возрастает. При этом дегидратация *трет.*-бутилового спирта в присутствии катионита КУ-1 идет быстрее<sup>83</sup>, чем при введении эквивалентного количества серной кислоты. Следуя теории Гельфериха<sup>6</sup>, более высокую эффективность катионита можно объяснить не различием каталитической активности водородных ионов в условиях гомогенного и ионообменного катализа, а избирательным поглощением молекул спирта катионитом. К сожалению, в работе<sup>83</sup> нет данных о распределении спирта между жидкой фазой и катализатором.

Советскими авторами было показано, что каталитическая активность серной кислоты и сульфополистирольного катионита в реакции дегидратации тетрациклина определяется только величиной кислотной функции Гамметта и не зависит в исследованных пределах от содержания влаги, дивинилбензола и третьего компонента (ионов  $\text{Na}^+$ ) в смоле<sup>84</sup>. Как видно из рис. 1, экспериментально найденные точки зависимости логарифма константы скорости дегидратации тетрациклина от функции кислотности во всех изученных случаях укладываются на одну и ту же прямую, а это указывает на равенство каталитической активности ионов  $\text{H}^+$  в фазе смолы и в растворе кислоты. Выводы авторов работы<sup>84</sup> очень интересно распространить на реакции, кинетика которых зависит от распределения молекул реагирующих веществ между жидкой фазой и катионитом.

Проведено строгое кинетическое рассмотрение дегидратации тетрациклина<sup>85</sup>, этанола<sup>69</sup> и триметилкарбинола<sup>79,83</sup>.

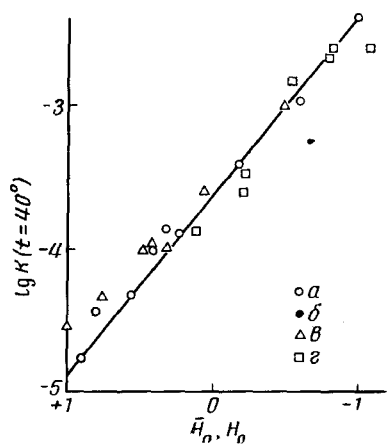


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости дегидратации тетрациклина от функции кислотности — в присутствии: а— $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; б—ионита в смешанной Na—H—T-форме; в—ионита в T—H-форме; г—ионита в T—H-форме (T — тетрациклин), подсушенного до определенной влажности

#### 4. Синтез сложных эфиров

Для получения сложных эфиров используют главным образом реакции этерификации и переэтерификации. Чтобы избежать образования воды и этим повысить выход эфиров, в реакцию со спиртами иногда вводят ангидриды<sup>86, 87</sup>, а с кислотами — олефины<sup>88</sup>, окись этилена<sup>89</sup> или этиленкарбонат<sup>90</sup>.

Как и рассмотренные выше реакции, этерификацию проводят периодическим или непрерывным методом. Простой вариант лабораторной установки для непрерывного получения этилакрилата описан в работе<sup>91</sup> и приведен на рис. 2. Смесь реагентов в заданном молярном отношении

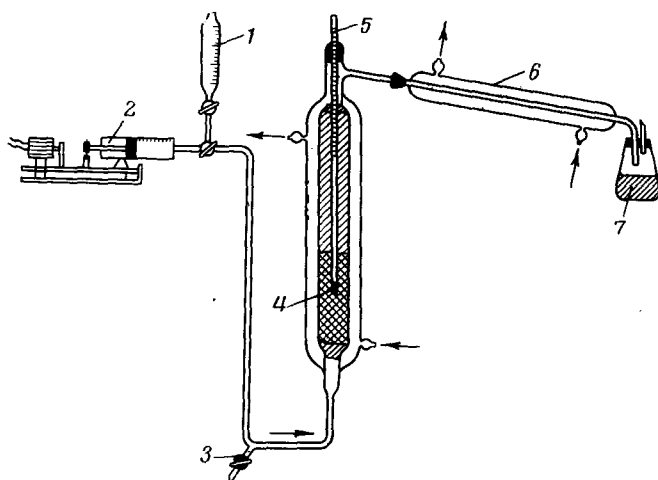


Рис. 2. Схема лабораторной установки для непрерывной этерификации акриловой кислоты этанолом

с добавкой гидрохинона в качестве ингибитора полимеризации подают дозирующим насосом 2 в нижнюю часть термостатированного стеклянного реактора 4 типа «труба в трубе», заполненного набухшим в реакционной смеси катионитом КУ-1. Пары этилакрилата, этанола и воды, образующиеся в реакторе 4 при температуре кипения реакционной смеси, непрерывно конденсируются в холодильнике 6, а конденсат собирается в приемнике 7.

Высокопроизводительная и сравнительно простая схема для промышленного непрерывного получения *n*-нонилового эфира метакриловой кислоты методом переэтерификации метилметакрилата описана в работе<sup>92</sup>.

Иониты использованы для этерификации муравьиной кислоты этиловым спиртом<sup>93</sup> (КУ-2): уксусной кислоты этиловым<sup>94</sup> (КУ-2), бутиловым<sup>95</sup> (КУ-2), изобутиловым<sup>95</sup> (КУ-2) и амиловым<sup>96</sup> (КУ-2) спиртами; акриловой кислоты этиловым спиртом<sup>91</sup>; метакриловой кислоты алифатическими спиртами C<sub>5</sub>—C<sub>10</sub> (КУ-2) и этиленгликолем<sup>98</sup> (СБС, СДВ-3); нафтяных кислот этиленгликолем<sup>99</sup> (КУ-2); адипиновой кислоты метиловым<sup>100</sup> (КУ-2) и высшими алифатическими спиртами<sup>101</sup> (КУ-2), а также этиленгликолем<sup>86</sup> (силиконовый катионит); себаценовой кислоты аллиловым спиртом<sup>102</sup> (КУ-2); малеиновой кислоты аллиловым спиртом<sup>102</sup> (КУ-2); бензойной кислоты этиленгликолем<sup>103</sup> (КУ-1); салициловой кислоты алифатическими спиртами<sup>104</sup> (КУ-2); терефталевой кислоты метиловым спиртом<sup>105</sup> (Вофатит KPS-200) и сорбиновой кислоты али-

фатическими спиртами <sup>106</sup> (КУ-2). Кроме того, эфиры были получены взаимодействием малеинового ангидрида с бутиловым спиртом <sup>107</sup> (КУ-2), фталевого ангидрида с глицерином <sup>86</sup> (силиконовый катионит), метилметакрилата с *n*-нониловым спиртом <sup>92</sup> (КУ-2).

Поскольку многие из названных эфиров получаются в промышленных масштабах, ионообменный катализ пора уже рассматривать не только как изящный путь препаративного синтеза, но и как прогрессивный метод современной химической технологии, сочетающий простоту аппаратного оформления с высокими выходами целевых продуктов.

Наряду с традиционной водородной формой, в каталитическом синтезе эфиров применяют солевые формы сульфокатионитов <sup>108,109</sup>, которые действуют как кислоты Льюиса. Благодаря высокой термической устойчивости катионитов в виде солей <sup>110</sup>, их можно использовать для ускорения реакций, протекающих при 200°, а может быть даже и при более высокой температуре. В этом отношении также интересны сульфокатиониты в водородной форме на силиконовой основе <sup>86</sup>. Для ускорения реакций этерификации с участием веществ с высоким молекулярным весом представляются перспективными макропористые катиониты, о каталитических свойствах которых известно очень мало.

Следует отметить, что природа макромолекулярного каркаса смолы практически не влияет на выход эфира <sup>107</sup> и на кинетику взаимодействия низкомолекулярных кислот и спиртов <sup>16</sup>. Если же хотя бы один из участников реакции имеет большой молекулярный вес, то структура пространственной сетки становится важным кинетическим фактором; в этом отношении интересны работы <sup>111,112</sup>, в которых проведено сравнительное изучение различных сульфокатионитов как катализаторов синтеза бутилолеата и полиэфиров. Карбоксильные катиониты, по данным статьи <sup>111</sup>, мало влияют на скорость этерификации.

С увеличением количества введенного катионита выход эфира, как правило, до определенного предела возрастает, а затем остается неизменным <sup>96,104,113</sup>. Однако при этерификации метакриловой кислоты высшими спиртами <sup>114</sup> выход эфира меняется с количеством катионита КУ-2 по кривой с максимумом, находящимся при 10% катализатора в расчете на общий вес реагирующих веществ. К сожалению, сравнительная оценка результатов различных авторов часто затруднена из-за отсутствия общего масштаба для выражения количества введенного катализатора. Нам представляется целесообразным выражать количество катионита в *мг-экв* активных групп на *г-экв* кислоты или спирта в реакционной смеси; особенно полезен такой способ выражения в кинетических исследованиях.

Отнесенные к 1 *мг-экв* активных групп, константы скорости реакции гораздо лучше выражают специфические особенности катализатора, чем традиционные величины формальной кинетики. Как показано в работе <sup>115</sup>, константы скорости этерификации глицерина уксусной кислотой в расчете на 1 *г* катионитов КУ-1 и КУ-2 составляют соответственно  $1,65 \cdot 10^{-4}$  и  $4,29 \cdot 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>. Отнесенные к 1 *мг-экв* активных групп эти константы почти одинаковы ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  и  $3,9 \cdot 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>), что указывает на то, что в условиях данной реакции специфические особенности строения пространственной сетки не проявляются.

Если кинетика этерификации контролируется только скоростью самой реакции и диффузионное торможение не играет заметной роли, то скорость перемешивания реакционной массы <sup>116,117</sup> и размер частиц смолы <sup>116-118</sup> не влияют на скорость реакции. Чем сильнее торможение со стороны внутренней диффузии, тем больше проявляется влияние размера зерен катализатора на скорость этерификации. В табл. 1 показано

влияние этого фактора и степени поперечной связанности катионита КУ-2 на скорость этерификации уксусной кислоты этанолом в жидкой<sup>94</sup> и парообразной<sup>119</sup> фазе (при степени превращения 15—20%).

Как следует из табл. 1, при этерификации уксусной кислоты этанолом в жидкой фазе уже заметно влияние размера зерен на скорость реакции. При проведении реакции в парах реагентов это влияние из-за уменьшения набухания катализатора проявляется еще сильнее. Как и следовало ожидать, на сильно набухающем катионите КУ-2 с 1% дивинилбензола реакция идет с большей скоростью, чем на смоле с 20% кросс-агента. Взаимодействие очень крупных молекул реагентов может протекать как топохимическая реакция; тогда влияние размера зерен катионита выражено еще сильнее<sup>1</sup>. В исключительно редких случаях, например, при этерификации глицерина фталевым ангидридом и таллолеиновой кисло-

ТАБЛИЦА 1

Влияние размера зерен и степени поперечной связанности катионита КУ-2 на скорость этерификации уксусной кислоты этанолом

Диаметр зерен смолы, мм	Скорость реакции, $\frac{\text{г CH}_3\text{COOH}}{\text{сек} \cdot \text{г КУ-2}} \cdot 10^4$ на смоле			
	с 1% дивинилбензола		с 20% дивинилбензола	
	в жидкофазном процессе	в парофазном процессе	в жидкофазном процессе	в парофазном процессе
0,5—1,0	53	16,2	11	9,8
0,1—0,25	58	34,5	—	13,7
0,01—0,10	67	85,8	18	20,5

той<sup>86</sup> катионит не ускоряет реакцию. По-видимому, здесь происходит быстрая инактивация катионита алкидными смолами.

С увеличением длины цепочки алифатического радикала спирта<sup>104</sup> или кислоты<sup>120</sup> наблюдается заметное снижение скорости этерификации; аналогичную закономерность в условиях гомогенного кислотного катализа установил еще в конце прошлого века Меншуткин<sup>121</sup>. С повышением температуры влияние этого фактора на кинетику этерификации ослабляется<sup>122</sup>.

Выход эфиров зависит от строения реагентов. Спирты нормального строения дают эфиры с более высоким выходом, чем их изомеры. Точная корреляция между выходом эфира и молекулярным весом спирта, наблюдаемая при проведении реакций в гомогенных и равновесных условиях<sup>123</sup> при использовании ионитовых катализаторов нарушается<sup>97</sup>. С увеличением молекулярного веса алифатических кислот до  $C_5$  выход их изоамиловых эфиров<sup>120</sup> не меняется, но с дальнейшим увеличением размера молекул монотонно понижается. По-видимому, здесь скорее сказывается влияние побочных процессов или препаративных трудностей выделения эфиров высших кислот, чем термодинамика этерификации.

Чтобы свести к минимуму побочные процессы, некоторые авторы<sup>96</sup> понижают температуру реакционной смеси путем введения низкокипящих растворителей. При этом следует учитывать, однако, изменение скорости основного процесса и искать компромиссное решение, допуская при необходимости применение растворителей со сравнительно высокой температурой кипения. В частности, при этерификации этиленгликоля нафтенowymi кислотами или амилового спирта салициловой кисло-

той<sup>99,104</sup> в среде кипящего ксилола достигается значительно более высокий выход, чем при азеотропировании воды толуолом.

Большое влияние на выход эфиров<sup>124</sup> и кинетику реакции<sup>120,122</sup> оказывает молярное отношение спирт:кислота. При этерификации в присутствии избытка спирта создаются благоприятные условия для набухания смолы, и реакция ускоряется<sup>120,122</sup>. Напротив, при наличии избытка карбоновых кислот, в которых иониты, как правило, слабо набухают, реакция идет несколько медленнее, чем при эквимольном соотношении реагентов.

Отсюда вовсе не следует, что повышение степени набухания смолы всегда ускоряет химическую реакцию. При жидкофазной этерификации уксусной кислоты этанолом по мере протекания реакции выделяющаяся вода усиливает набухание катионита, однако константа скорости реакции постепенно снижается<sup>94</sup>. При этерификации салициловой кислоты метанолом увеличение концентрации воды в реакционной массе также вызывает замедление реакции<sup>117</sup>. Автор работы<sup>117</sup> правильно связывает этот эффект с частичной инактивацией протонов сульфогрупп в результате их гидратации и возникающих вследствие этого трудностей образования реакционноспособных промежуточных комплексов.

Этерификация часто сопровождается различными побочными превращениями, которые, как и основная реакция, протекают с образованием и участием иона карбония: дегидратацией спиртов<sup>104,120</sup> и полимеризацией образующихся олефинов<sup>120</sup>, алкилированием растворителей<sup>104</sup>, дегидратацией эфиров<sup>122</sup>.

Внедрение ионообменного катализа в промышленный синтез сложных эфиров экономически обосновано<sup>96</sup>. По данным работы<sup>124</sup>, экономический эффект в расчете на каждую тонну бутилацетата в результате замены растворимых катализаторов на иониты составит 10—20 рублей.

## 5. Алкилирование

Алкилирование, как и предыдущие реакции, осуществляют периодическими и непрерывными методами. Особого упоминания заслуживает использование Беловым и Исагулянцем катализатора в кипящем слое<sup>125</sup>.

Иониты используются в качестве катализаторов алкилирования *p*-ксилола пропиленом<sup>126</sup>; *o*-ксилола изобутиловым спиртом<sup>127</sup> (КУ-2); фенола пропиленом<sup>128</sup> (КУ-2), изобутиленом<sup>129</sup>, амиленами<sup>130</sup> (КУ-2), 2-этилгексен-1<sup>131</sup> (СДВ-3), тримером пропилена<sup>132</sup> (Амберлист-15), изопреном<sup>133</sup> (КУ-2), моноарилацетиленами<sup>134</sup> (сульфокатионит),  $\alpha$ -пиненом<sup>135</sup> (КУ-2), изобутиловым спиртом<sup>136</sup>, высшими алифатическими спиртами<sup>137</sup> (КУ-2) и бензиловым спиртом<sup>138</sup> (КУ-2); *p*-крезола — изобутиленом<sup>139</sup> (КУ-2), циклогексен-1<sup>140</sup> (КУ-2), стиролом<sup>141</sup> (КУ-2), октанолом<sup>142</sup> (КУ-2) и циклогексано-1<sup>140</sup> (КУ-2), несимм. *o*-ксиленолом — гексен-2 (КУ-2)<sup>143</sup>, циклогексен-1<sup>143</sup> (КУ-2) и стиролом<sup>144</sup> (КУ-2);  $\beta$ -нафтола — изобутиловым и бутиловым спиртами<sup>145</sup> (КУ-2); пирокатехина — бутеном-1<sup>146</sup> (Аласон CS) и изобутиленом<sup>147</sup> (КУ-2); гидрохинона — изобутиленом<sup>148</sup> (КУ-2); гваякола — гексен-1<sup>149</sup> (КУ-2); *p*-метоксифенола олефинами<sup>150</sup> (КУ-2).

Главным процессом при алкилировании фенолов является прямое замещение водорода в бензольном ядре, в большинстве случаев приводящее к образованию моноалкилфенолов; с наибольшей вероятностью это замещение идет в *p*-положении к фенольному гидроксилу, а если оно занято — в *o*-положении<sup>142</sup>. Зачастую наряду с монозамещенными образуются и диалкилфенолы, которые при большом избытке алкилирующего агента могут стать основными продуктами реакции<sup>143,144</sup>. В некоторых

исследованиях отмечено образование алкилфениловых эфиров, в большинстве своем <sup>140,151</sup>, но не всегда <sup>140</sup>, перегруппировывающихся в алкилфенолы. Отдельные реакции осложняются диспропорционированием алкилфенолов <sup>152</sup>, замещением одного алкильного радикала другим <sup>152</sup>, деструкцией разветвленных боковых цепей <sup>153</sup> и полимеризацией углеводородов <sup>144,152</sup>. Выход диалкилзамещенных фенолов уменьшается с увеличением молярного отношения фенол : алкилирующий агент <sup>125, 138, 148, 154, 155</sup> и с уменьшением продолжительности реакции <sup>155</sup>. При прочих равных условиях выход диалкилфенолов на катионитах меньше, чем в присутствии растворимых кислот <sup>155</sup>, что объясняется избирательной сорбцией фенолов из реакционной смеси <sup>154</sup>.

Большое влияние на общий выход продуктов алкилирования оказывает природа взаимодействующих веществ. Увеличение числа заместителей в ядре алкилируемого соединения и разветвление углеводородной цепи алкилирующего агента вызывает уменьшение выхода алкилфенолов <sup>153</sup>. На примере алкилирования изомеров крезола и ксиленола советские авторы <sup>153</sup> убедительно показали стерическую затрудненность вступления третичного радикала в *о*-положение по отношению к метильной или гидроксильной группе фенола. Наиболее сильно орто-эффект проявляется у симм-*о*-ксиленола, который диизобутиленом совсем не алкилируется: трет-октильный радикал (поперечный размер 6,18 Å) не может разместиться между двумя метильными или между метильной и гидроксильной группами, расстояние между которыми соответственно равно 5,24 и 5,17 Å <sup>157</sup>.

Исследования влияния природы катионита на реакции алкилирования в основном носят качественный характер <sup>141</sup> и настолько малочисленны, что обобщающих выводов пока сделать нельзя.

Более определенные выводы можно сделать о влиянии влажности катализаторов на выход продуктов алкилирования. На катионите КУ-1 с влажностью 20—30% выход алкилфенола в полтора раза меньше, чем на том же катионите, высушенном до постоянного веса <sup>158</sup>. При алкилировании фенола на катионите СДМС, полученном сульфированием каучуковой крошки <sup>159</sup>, и имевшем влажность 20%, выход октилфенола составил 69%. С уменьшением влажности до 9% выход продукта поднялся до 75%, а на сухом катионите он достиг 80%. В реакции фенола с диарилацетиленами <sup>134</sup> наибольший выход бис-фенолов был получен при влажности катионита 2%. Исходя из этих данных, для ионообменных катализаторов алкилирования следует рекомендовать предварительную сушку в воздушном термостате при 110—120°, в вакууме или обезвоживание кипячением с азеотропирующим растворителем, например бензолом.

Если алкилирование идет не только на поверхности, но и в объеме зерна катионита, то его измельчение ведет к увеличению выхода диалкилпроизводных. Убедительное объяснение этому факту дали советские ученые <sup>164</sup>, показавшие, что молярное соотношение фенол : алкилирующий агент в катионите больше, чем в объеме раствора реагентов, а это благоприятствует образованию моноалкилзамещенных. С измельчением катионита значение реакции, протекающей на поверхности зерен (а следовательно, при том же молярном отношении компонентов, что и в реакционной смеси) растет; возрастает и выход диалкилфенола.

Повышение температуры реакции может быть полезным и необходимым, так как при этом увеличивается скорость диффузии реагентов в зерно катионита и подвижность противоионов активных групп, а также ускоряется сама реакция. Однако неумеренный подъем температуры может быть причиной деалкилирования и более активного протекания

побочных реакций, а также необратимых изменений катализатора. Так, с повышением температуры алкилирования фенола диизобутиленом в присутствии катионита СДМС до 100° выход алкилфенола увеличивается, в интервале 100—115° остается постоянным, а выше 120° понижается из-за наступающего деалкилирования<sup>159</sup>. При алкилировании фенола олефинами с высоким молекулярным весом общий выход алкилфенола с повышением температуры от 150 до 160° увеличивается от 64 до 81%<sup>160</sup>. Однако, если при 130° наблюдается исключительное образование моноалкилфенолов, то при 150°, судя по величине интервала выкипания алкилата, образуются примеси ди- и даже полиалкилфенолов.

При использовании сульфифенолформальдегидных катионитов нужно особенно остерегаться повышения температуры. Катионит КУ-1 настолько неустойчив к нагреванию, что после его трехкратного применения в качестве катализатора арилалкилирования *p*-крезола при 110° выход целевого продукта снижался более чем в два раза<sup>141</sup>. В тех же условиях катионит КУ-2 сохранял свою каталитическую активность без изменения в 12 последовательных синтезах, а в непрерывном процессе алкилирования фенолов он служил, не требуя регенерации, 500—600 час. при 120°<sup>153</sup>. В более жестких условиях алкилирования несимм. *o*-ксиленолом олефинами<sup>143</sup> обменная емкость катионита КУ-2 после 13-кратного использования уменьшилась с 4,9 до 2,3 мг-экв/г.

Помимо изменения обменной емкости большое влияние на каталитические и эксплуатационные свойства катионитов оказывает их набухание в реакционной массе<sup>161</sup>, засмоление поверхности<sup>161, 162</sup> и измельчение<sup>163</sup> при алкилировании. Предотвращение засмоления может быть достигнуто применением добавок индифферентных растворителей, а устранение его вредных последствий — путем регенерации катионитов. Ее осуществляют на холоду или при кипячении с растворителями смолистых веществ: ацетоном<sup>143</sup>, этанолом<sup>154</sup>, бензолом<sup>161</sup> или спирто-бензольной смесью<sup>153</sup>. Некоторые авторы после промывки катионитов органическими растворителями рекомендуют дополнительную обработку щелочью и соляной кислотой<sup>143</sup> или 10%-ной серной кислотой<sup>135</sup>.

Рассматривая механизм реакции, все авторы считают алкилирование нуклеофильным присоединением, идущим через реакционноспособное промежуточное состояние —  $\pi$ -комплекс или карбониевый ион<sup>136, 164, 165</sup>.

Последнее экспериментально подтвердили советские авторы<sup>153</sup>, воспользовавшись методом измерения электропроводности фенола и его смесей с катионитом КУ-2 и тримером пропилена.

## 6. Реакции полимеризации и изомеризации

Периодические процессы, проходящие при высоком давлении, осуществляют в автоклавах с перемешиванием<sup>166</sup>. Чаще рассматриваемые реакции выполняют полунепрерывным<sup>167</sup> или непрерывным<sup>168</sup> методами. В ряде случаев непрерывный метод, помимо известных преимуществ перед периодическим, обеспечивает значительное повышение выхода продукта реакции<sup>167</sup>.

Иониты использованы как катализаторы ди- и тримеризации олефинов<sup>166, 168</sup> и ацетальдегида<sup>167</sup> (КУ-2), а также полимеризации винилбензола<sup>169</sup>, изобутилвинилового эфира<sup>170</sup> и ацетальдегида<sup>171</sup> (различные сульфокатиониты). На ионитах исследована изомеризация олефинов<sup>62, 72, 17, 2173</sup> (сульфониты), непредельных спиртов<sup>54</sup> (Аласьон CS) углеводородов<sup>174</sup> (вофатит L-150), эфиров фенола<sup>175</sup> (КУ-2), оксима циклогексанона<sup>176</sup> и фенилгидразонов<sup>3</sup> (тип КУ-2).



Часто полимеризация, изомеризация и крекинг сопутствуют друг другу, обуславливая сложность и разнообразие состава катализаторов. В подавляющем большинстве случаев эти реакции ускоряются катионитами в Н-форме, но для изомеризации пропаргиловых спиртов применена смола, содержащая противоионы ртути<sup>54</sup>. Изомеризация глюкозы ускоряется анионитами в ОН-форме<sup>174</sup>.

В процессах полимеризации кислородсодержащих соединений, проводимых при низкой температуре, главным фактором снижения активности катализатора является блокировка реакционных центров продуктами реакции, затрудняющими контакт противоионов с новыми мономерными молекулами<sup>170</sup>. Примеси в мономерах ускоряют инактивацию катионита; поэтому на очистку сырья здесь нужно обращать особое внимание.

Если изомеризация идет при температуре не выше 80—90°, ее можно проводить в присутствии сульфифенолформальдегидных катионитов, не опасаясь быстрого уменьшения активности катализатора. Так, при 75—80° и продолжительности использования смолы КУ-1 99; 477 и 1600 час. конверсия 2-метилпентена-1 и 2-метилпентена-2 составляла соответственно 83; 78 и 76%, причем избирательность сохранялась на неизменном уровне<sup>168</sup>. Для ди- и тримеризации олефинов, обычно проводимой при температуре выше 100°, нужно применять более термостойкие катиониты, например КУ-2.

Влияние температуры на выход продуктов полимеризации и изомеризации зависит от природы реагентов, обратимости реакции и ее продолжительности, от состояния влажности ионита<sup>177—180</sup>.

Возможность протекания реакции в некоторых случаях определяется природой активных групп и пространственной сетки катионита. Например, известно, что карбоксильные и фосфорнокислые катиониты не катализируют полимеризацию изобутилена<sup>177</sup>. Сульфополифенильные катиониты<sup>72</sup> являются эффективными катализаторами изомеризации бутена-1 в бутен-2, а фосфорнокислый полиэлектrolит на той же основе лишь слабо ускоряет эту реакцию. В пинаколиновой перегруппировке<sup>181</sup> катионит КУ-2 по эффективности каталитического действия даже превосходит соляную кислоту, а полимеризационный карбоксильный катионит КБ-4П-2 на скорость изомеризации не влияет.

Между тем, не все сульфокатиониты и не в любом физическом состоянии ускоряют реакции. Например, промышленная смесь фракций катионита КУ-1 и другой сульфифенолформальдегидный катионит не катализируют полимеризацию третичных амиленов<sup>182</sup> и изобутилена<sup>177</sup>. Изменяя состояние катионита, можно в известных пределах варьировать его активность. Так, измельчение высушенной смолы КУ-1 или разрыхление ее пространственной сетки путем обработки водой или метанолом весьма значительно повышает ее эффективность как катализатора в реакции полимеризации третичных амиленов. Если же измельченный катионит подвергнуть термической обработке в атмосфере воздуха или азота, то он снова утратит способность катализировать реакцию<sup>182</sup>. Более упорядоченная пространственная сетка полимеризационного катионита КУ-2 даже в обезвоженном состоянии оказывается достаточно рыхлой, чтобы не препятствовать диффузии в зерно таких низкомолекулярных олефинов, как изобутилен<sup>170</sup>, третичные амилены<sup>178</sup> и  $\alpha$ -метилстирол<sup>73</sup>. В этих случаях полимеризация на обезвоженном катионите идет легко, а на гидратированном — труднее. При образовании полимеров с высоким молекулярным весом тот же катионит КУ-2 более активен в гидратированном состоянии<sup>80</sup>, так как для протекания реакции сочленения большого числа звеньев мономера необходимо дополнительное разрыхление пространственной сетки.

От состояния влажности катионита в известной мере зависит природа стадии, контролирующей кинетику реакции. В пинаколиновой перегруппировке, проводящейся в присутствии предельно набухшего катионита КУ-2, лимитирующей стадией является сам акт химического взаимодействия<sup>181</sup>, что объясняется легкостью диффузии пинакона внутрь зерна катализатора, разрыхленного водой. В полимеризации трет.-амиле-нов, проводимой на обезвоженном катионите КУ-2, уже сказывается диффузионное торможение, и потому ее скорость с увеличением размера зерен катализатора уменьшается. Несколько неожиданным представляется аналогичное наблюдение Фанга<sup>10</sup>, исследовавшего кинетику изомеризации  $(d+)$ - $\alpha$ -изобутилдезоксibenзоина на макропористом катионите, в котором для образования карбониевых ионов доступны практически все сульфогруппы его огромной внутренней поверхности.

Изменение константы скорости рацемизации  $(d+)$ - $\alpha$ -изобутилдезоксibenзоина автор работы<sup>10</sup> удачно использовал как критерий стабильности катализатора — Амберлиста-15 к нагреванию в инертной среде при 100—165°. Это первый пример привлечения кинетических величин для характеристики термостабильности ионита. Данные автора представлены в табл. 2, в виде ряда констант скорости, отнесенных к 1 г ( $k_1$ ) катализатора или 1 мг-экв активных групп ( $k_2$ ).

Как следует из табл. 2, термическая обработка катионита при температуре не выше 140° приводит к его частичному десульфированию и примерно пропорциональному уменьшению  $k_1$  при почти постоянном значении  $k_2$ . При дальнейшем повышении температуры снижаются обе константы скорости, так как доступ молекулам кетона к активным группам вследствие сжатия пространственной сетки смолы затрудняется. Эти идеи давно развивались автором обзора в связи с исследованием термической устойчивости ионитов<sup>183</sup>, теперь же становится очевидной их полезность для ионообменного катализа.

Как и на других кислотах Брендстеда<sup>184</sup>, полимеризация в присутствии ионитов протекает по катионному механизму<sup>185</sup>. В случае изомеризации *l*-ментена<sup>72</sup> предполагается промежуточное образование иона карбония, а для перехода бутена-1 в бутен-2, исследованного методом изотопного обмена<sup>24</sup>, это можно считать доказанным.

## 7. Реакции конденсации

Быстрое развитие работ по конденсации с применением ионитов принесло ряд новых доказательств преимущества ионообменного катализа перед классическими методами, основанными на использовании растворимых кислот или щелочей.

Многие реакции в присутствии ионитов идут в более мягких условиях, давая целевой продукт лучшего качества<sup>186, 187</sup> и с лучшим выходом<sup>188</sup>. Повышение качества технических продуктов благодаря применению ионитов позволяет сократить отдельные стадии очистки, например, экстракцию при получении многоатомных спиртов<sup>187</sup> или нейтрализацию

ТАБЛИЦА 2

Влияние термической обработки на каталитическую активность Амберлиста-15

Температура предварительной обработки смолы, °С	Сменная емкость смолы, мг-экв/г	Константы скорости в мин <sup>-1</sup>	
		$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^4$
100	4,61	5,33	1,16
110	4,55	5,07	1,11
120	4,55	5,00	1,10
130	4,48	5,09	1,14
140	4,30	4,81	1,12
150	4,07	3,53	0,87
165	4,36	3,42	1,02

катализата, содержащего диацетоновый спирт<sup>189</sup>, обеспечивая существенное ускорение технологического процесса или лабораторного синтеза. В то время как на получение диацетонового спирта конденсацией ацетона в присутствии гидроокиси бария расходуется 120 час., применение анионита сокращает расход времени до 8—10 час.<sup>189</sup>.

В отдельных случаях благодаря применению ионитов расширяются возможности органического синтеза. Убедительным примером является осуществленная Мехтиевым с сотр. реакция цианэтилирования воды в присутствии анионита АВ-16, которая в условиях гомогенного кислотного катализа не идет<sup>190</sup>.

Учитывая достоинства ионообменного катализа, многие авторы<sup>187, 191—193</sup> предложили использовать иониты как катализаторы конденсации различных веществ на пилотных и промышленных установках.

Как и ранее рассмотренные реакции, конденсацию ведут на установках периодического или непрерывного действия. Однако синтез триметилпропана приходится вести по комбинированной схеме, так как на установке непрерывного действия продукт получается с низким выходом вследствие расслаивания реакционной массы<sup>187</sup>.

В течение последних лет особенно интенсивно развивались работы по применению ионитов как катализаторов цианэтилирования<sup>4, 194—197</sup> (аниониты), альдольной конденсации<sup>103, 187, 189, 198, 199</sup> (аниониты, реже — катиониты), реакции Принса<sup>192, 200—203</sup> (катиониты), взаимодействия альдегидов со спиртами<sup>103, 204—208</sup>. Отдельные работы посвящены конденсации Кновенагеля<sup>209</sup> (Дауэкс-3) и взаимодействию фенола с ацетоном<sup>191</sup> и ацетиленом<sup>210</sup> (катиониты), нитрометана с фурфуролом<sup>211</sup> и параформом<sup>212</sup> (аниониты), уксусного ангидрида с сероводородом<sup>193</sup> и сахарами<sup>213</sup>, циклогексена с перекисью водорода<sup>214</sup> (КУ-2), различных фенолов с 1,3-циклогексадиеном<sup>215</sup> (Дауэкс-50), олеиновой кислоты с диэтилентриамином<sup>216</sup>. Из числа новых направлений, нуждающихся в дальнейшем интенсивном развитии, следует отметить реакции гидроксирования<sup>214</sup>, синтез нитропроизводных<sup>217, 218</sup> и считавшуюся бесперспективной конденсацию кетонов со спиртами в соответствующие ацетали<sup>206</sup>.

Хотя ионитовые катализаторы по селективности в общем превосходят растворимые кислоты и щелочи, их возможности в этом отношении все же не следует переоценивать<sup>187, 195, 219, 220</sup>. Чтобы свести к минимуму побочные процессы, приходится затрачивать большой труд на подбор оптимальных условий, варьируя такие параметры, как температура реакции, время контакта, молярные соотношения компонентов, количество и природа (ионная сила активных групп, природа макромолекулярного каркаса, степень сшитости) ионита и его влажность. Иллюстрации ради приведем на рис. 3 результаты исследования влияния некоторых параметров на выход продукта цианэтилирования этилмеркаптана<sup>221</sup>. Как следует из рис. 3, выход β-этилмеркаптопропионитрила на прореагировавший акрилонитрил мало зависит от условий реакции. Напротив, выход продукта на введенный акрилонитрил меняется в широких пределах в зависимости от условий реакции, а это также важно для оптимизации процесса.

За исключением конденсации фенола с ацетиленом<sup>210</sup>, катализируемой смолой в Hg-форме, в качестве катализаторов обычно применяют катиониты в H-форме, а аниониты — в OH-форме (кроме конденсации Кновенагеля<sup>209</sup>, где предпочтительно берут анионит в ацетатной форме). Активность катионита в конденсации фенола с ацетоном<sup>191, 222</sup> повышают добавками промоторов: тиогликолевой кислоты, этилмеркап-

тана и др. Для улучшения качества дифенилолпропана авторы работы<sup>222</sup> предлагают весьма остроумное решение: этерификацию 3—20% сульфогрупп катионита тиоспиртами вместо введения промотора в реакционную массу.

С повышением основности анионитов их эффективность повышается, а это часто ведет к возрастанию выхода продукта реакции. Однако в отдельных случаях (синтез тиогликолевой кислоты<sup>193</sup>) применение слабоосновных анионитов также дает хорошие результаты, а иногда (альдольная конденсация ацетальдегида<sup>1</sup>) является единственной возможностью.

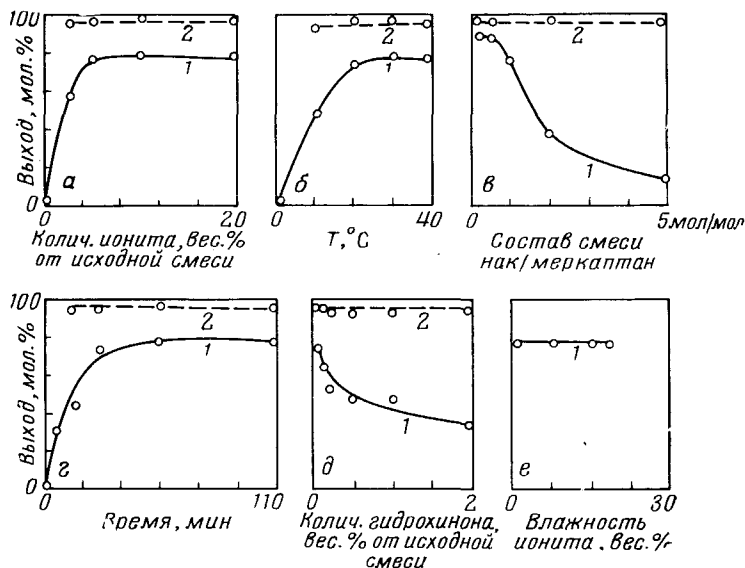


Рис. 3. Влияние различных параметров на выход продукта цианэтирования этилмеркаптана в расчете на пропущенный (1) и превращенный (2) акрилонитрил (АН): а—количества анионита АВ-16; б—температуры; в—мольного соотношения АН: меркаптан; г—продолжительности опыта; д—количества введенного гидрохинона; е—влажности ионита

В реакциях, протекающих через образование промежуточных катионных комплексов, наиболее часто применяют сульфокатиониты. Вместе с тем, в отдельных синтезах<sup>197</sup> достаточно высокую эффективность обнаруживают фосфорнокислые и карбоксильные смолы, причем последние неожиданно оказываются более активными катализаторами.

На примере различных реакций<sup>191, 208, 223</sup> доказано превосходство сульфополистирольных катионитов перед различными сульфифенолформальдегидными смолами, имеющими более компактную пространственную сетку. Некоторые вещества, как, например, дифенилолпропан, образуются только на катионите КУ-2, так как смола КУ-1 поглощает фенол и ацетон в молярном отношении, не благоприятствующем их конденсации.

Присутствие воды может не оказывать влияния на активность катионита<sup>198</sup>, повышать<sup>205</sup> или значительно уменьшать ее<sup>191</sup>. В зависимости от этого катионит перед использованием гидратируют или сушат.

Высушивание, как и другие виды термического воздействия, сравнительно безопасно для катионитов сульфополистирольного типа. По-

этому в синтезе дифенилолпропана, проводимом при 75° катионит КУ-2 служил 1200 час. без регенерации<sup>222</sup>. Его аналог — Дауэкс-50 — в более мягких условиях конденсации ацетона со спиртами сохранял свою активность в течение нескольких лет<sup>206</sup>.

Сильноосновные аниониты в ОН-форме весьма чувствительны к нагреванию, и даже их высушивание на холоду быстро приводит к резкому уменьшению обменной емкости<sup>224</sup>. Поэтому неудивительна отмеченная в работах Исагулянца и его учеников<sup>217, 225</sup> инактивация анионита АВ-17 в реакциях конденсации. Связь между термической устойчивостью анионитов и их каталитической активностью до сих пор не исследовалась.

В работах по кинетике конденсации изучено влияние на скорость реакции состава смеси индифферентных растворителей<sup>226</sup>, размера зерен ионита<sup>227</sup>, степени его поперечной связанности<sup>191</sup> и природы активных групп<sup>228</sup>. Для некоторых реакций найдены энергии активации<sup>195, 221, 227, 229</sup> и кинетический порядок конденсации<sup>195, 200, 209, 221, 230</sup>. В работе<sup>229</sup> установлена аномально низкая величина энергии активации альдольной конденсации ацетона (4,5 ккал/моль), указывающая на внутреннюю диффузию как лимитирующую стадию реакции. Кинетический порядок реакции на ионитах и в условиях гомогенного кислотного катализа может быть различным<sup>200</sup>, причем для случая конденсации хлорацетальдегида с многоатомными спиртами<sup>230</sup> он зависит от количества введенного катионита КУ-1 и молярного соотношения реагентов. Эти факты подчеркивают специфические черты ионообменного катализа, суть которого не исчерпывается представлением «о гомогенной фазе, в которой протекает реакция»<sup>6</sup>.

\* \* \*

Рассмотренный в обзоре этап развития ионообменного катализа качественно отличается от предыдущего. В течение 1961—1968 гг. успешно развивались теоретические основы и создавались новые представления (например, о блокировке ионитов), облакавшиеся в форму точных количественных соотношений. Гораздо большее место, чем на предыдущем этапе, заняли исследования кинетики реакций, позволившие выявить специфические особенности ионообменного катализа. Значительные успехи сделаны в области синтеза и испытания новых термостойких, макропористых и матричных ионитовых катализаторов, позволивших преодолеть или смягчить известные недостатки старых ионообменных материалов. Заложены основы представлений о связи между термостойкостью и каталитической активностью ионитов, имеющие важное значение для оптимизации условий проведения реакций ионообменного катализа.

В будущих работах по ионообменному катализу нужно учесть некоторые недостатки отдельных исследований минувшего этапа. Во-первых, следует повысить целенаправленность выбора катализаторов реакций с учетом электролитической силы активных групп, обменной емкости, степени сшитости, строения высокомолекулярного каркаса, характеристики пор (для макропористых ионитов) и термической устойчивости, отражая эти свойства в научных сообщениях. Во-вторых, нужно расширить и углубить работы по выяснению роли индифферентных растворителей в реакциях ионообменного катализа с учетом их влияния на распределение реагентов между катализатором и реакционной массой. В-третьих, необходимо усилить исследование кинетики и механизма реакций на ионитах, обратив особое внимание на их точное ки-

нетическое описание в связи со свойствами катализаторов. В-четвертых, достойно серьезного внимания изучение термостабильности ионитов и профилактики их старения в условиях каталитических реакций. Наконец, по-прежнему актуальны работы по синтезу новых ионитов с хорошей термической и механической устойчивостью. Успех работ в этих направлениях сократит пока еще имеющийся разрыв между теоретическими исследованиями и широким использованием методов ионообменного катализа в промышленности.

За время пребывания рукописи в редакции опубликован ряд статей, посвященных гидролизу<sup>231</sup>, гидратации<sup>232</sup>, дегидратации<sup>233-235</sup>, расщеплению<sup>236,237</sup>, этерификации<sup>238-243</sup>, перэтерификации<sup>244</sup>, алкилированию<sup>245-248</sup>, изомеризации<sup>249</sup> и конденсации<sup>250-252</sup> органических соединений, в присутствии ионообменных смол как катализаторов. О дегидратации различных веществ, главным образом спиртов, опубликован специальный обзор<sup>253</sup>. Обобщенному рассмотрению ряда реакций ионообменного катализа посвящена диссертация автора<sup>254</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Полянский, Усп. химии, **31**, 1046 (1962).
2. F. Andreas, Сб. Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen, Akademieverlag, 1962.
3. M. Sugihara, Sci. a. Ind., **37**, 334 (1963).
4. M. Kaldor, J. Szilágyi, L. Tsuk, Сб. Ionenaustauscher u. ihre Anwendung, Vorträge Sympos. Belatonszeplak, 1965, стр. 255.
5. R. J. Mulder, Chem. Weekblad, **62**, 421 (1966).
6. Ф. Гельферих, Иониты, ИЛ, М., 1962.
7. R. Tartarelli, G. Nensetti, M. Baccaredda, Annali di chimica, № 5—6, 1108 (1966).
8. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, ЖПХ, **36**, 2244 (1963).
9. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, ЖПХ, **37**, 2686 (1964).
10. F. T. Fang, Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd, Amsterdam, 2, 90 (1964).
11. Н. Г. Полянский, Н. Л. Потудина, Нефтехимия, **3**, 706 (1963).
12. H. Noller, P. E. Gruber, Ztschr. phys. Chem., N. F., **38**, 184 (1963).
13. H. Noller, P. E. Gruber, Там же, **38**, 2031 (1963).
14. W. Bauman, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2830 (1947).
15. N. W. Frisch, Chem. Eng. Sci., **17**, 735 (1962).
16. H. Saito, Kogyo Kagaku Zasshi, **64**, 1738 (1961); C. A., **57**, 6666c (1962).
17. M. Pöhm, Naturwiss., **48**, 551 (1961).
18. K. J. Steinbach, K. S. Grunert, K. Täufel, Nahrung, **5**, 617 (1961).
19. X. Р. Рустамов, А. Юлдашев, Р. Усманов, Узб. хим. ж., **1960**, № 2, 24.
20. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, А. В. Гусаров, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **1964**, 599.
21. H. Spes, Chem. Ztg., **90**, 443 (1966).
22. М. И. Балашов, Л. А. Серафимов, К. М. Салдадзе, С. В. Львов, Пласт. массы, **1967**, № 5, 56.
23. R. W. Reed, J. S. Dranoff, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **3**, 304 (1964).
24. H. Saito, F. Shimamoto, Kogyo Kagaku Zasshi, **64**, 1733 (1961); C. A., **57**, 28986 (1962).
25. R. Tartarelli, Annali di Chimica, **56**, 156 (1966).
26. М. П. Высоцкий, М. М. Кецлах, А. И. Раганова, Д. М. Рудковский, Ф. Л. Эппель, ЖПХ, **40**, 2552 (1967).
27. X. Р. Рустамов, Л. Г. Фаткулина, К. А. Агзамов, Узб. хим. ж., **1961**, № 2, 32.
28. L. Alexandru, F. Butaciu, J. Baltint, J. prakt. Chem., **16**, 125 (1962).
29. R. Leib, Ам. пат. 3275687 (1963); РЖХим., **1968**, 5Н97.
30. S. Afrossman, J. P. Murray, J. Chem. Soc., Ser. B., **1966**, 1015.
31. M. J. Astle, I. A. Oscar, J. Org. Chem., **26**, 1713 (1961).
32. Л. М. Гольдштейн, Г. Н. Фрейдлин, ЖПХ, **37**, 2540 (1964).
33. M. Takeda, T. Imura, Suisan Daigaku Kenkyu u. Hokoku, **13**, 108 (1964); C. A., **62**, 9340g (1965).
34. P. K. Banerjee, K. S. Anand, B. P. Das, A. N. Basu, J. a. Proc. Inst. Chemists (India), **36**, 18 (1964).
35. Г. В. Самсонов, М. В. Гликина, Л. Р. Гудкин, А. Д. Морозова, Сб. Ионообменная технология, «Наука», М., 1965.
36. J. P. Murray, J. Chem. Soc. Ser. B., **1966**, 1015.
37. M. G. Chasanov, J. Epstein, J. Polymer Sci., **31**, 399 (1958).

38. N. Lifshutz, J. S. Dranoff, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. and Develop.*, **7**, 266 (1968).
39. K. Täufel, K. S. Grunert, *Arch. f. pharm.*, **1961**, № 7, 439.
40. Л. М. Гольдштейн, Г. П. Фредлин, *ЖПХ*, **38**, 1345 (1965).
41. М. Б. Ордян, Э. Т. Эйдуc, П. А. Саркисян, А. Е. Акопян, *Арм. хим. ж.*, **19**, 632 (1966).
42. P. D. Bolton, T. Henshall, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3369.
43. P. D. Bolton, T. Henshall, *Там же*, **1962**, 1226.
44. Н. Г. Полянский, Т. И. Козлова, *ЖПХ*, **39**, 1788 (1966).
45. J. R. Kaiser, H. Beuther, L. D. Moore, R. C. Odioso, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Develop.*, **1**, 296 (1962).
46. С. И. Крюков, А. М. Кутынн, Ю. Г. Осокин, В. Ш. Фельдблюм, *Нефтехимия*, **6**, 753 (1966).
47. Англ. пат. 973832 (1964); С. А., **62**, 1497e (1965).
48. Бельг. пат. 627488 (1963); С. А., **60**, P11897 (1964).
49. Б. Н. Ласкорин, Авт. свид. СССР 143 555 (1961).
50. Н. Г. Полянский, С. М. Маркевич, Т. И. Козлова, Н. Л. Потудина, *Нефтехимия*, **1**, 804 (1961).
51. R. C. Odioso, A. M. Henke, H. C. Stauffer, K. J. Frech, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 209 (1961).
52. Франц. пат. 1474107 (1967); *РЖХим*, **1968**, 8Н192.
53. А. А. Панфилов, X. А. Григорян, В. И. Исагулянц, *ДАН АрмССР*, **35**, 63 (1962).
54. D. Plouin, R. Glenat, *C. r. Serie C.*, **265**, 595 (1967).
55. M. Ishidate, *Chem. Pharm. Bull. (Tokio)*, **13**, 173 (1965).
56. M. Fiti, J. Gainar, J. Gherghescu, *Acad. Rep. Popular Romine Studii Cercetari Chim.*, **10**, 243 (1962); С. А., **58**, 961e (1963).
57. З. Н. Верховская, Л. Б. Выставкина, М. Я. Клименко, А. С. Тевлина, Е. Б. Тростянская, *Хим. пром.*, **1962**, № 4, 18.
58. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, Г. К. Садовская, Н. А. Словохотова, *ЖПХ*, **38**, 910 (1965).
59. Н. Г. Полянский, в сб. *Катализ в высшей школе*, МГУ, М., 1962, стр. 242.
60. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, М. А. Шабуров, в сб. *Исследования ионообменных материалов*, «Наука», М., 1964, стр. 137.
61. Н. Г. Полянский, Т. И. Козлова, в сб. *Ионообменные сорбенты в пром-сти*, АН СССР, М., 1963, стр. 43.
62. Н. Г. Полянский, С. М. Маркевич, Т. И. Козлова, Н. Л. Потудина, *Нефтехимия*, **2**, 164 (1962).
63. Н. Г. Полянский, С. М. Маркевич, Н. Л. Потудина, Т. И. Козлова, *Кинетика и катализ*, **4**, 614 (1963).
64. О. Н. Карпов, Р. М. Быстрова, Л. Г. Федосюк, Авт. свид. СССР 170047 (1965).
65. В. И. Исагулянц, Р. И. Федорова, *ЖПХ*, **38**, 1880 (1965).
66. В. М. Соболев, Д. Н. Чаплиц, Авт. свид. СССР 163162 (1964).
67. Д. Н. Чаплиц, К. Д. Самохвалова, И. Я. Тюреев, *Хим. пром.*, **1966**, № 10, 14.
68. Д. Н. Чаплиц, К. Д. Самохвалова, М. И. Брейман, В. И. Тафинцев, *Там же*, **1968**, № 9, 18.
69. R. L. Kabel, L. N. Johanson, A. I. Ch. E. Journ., **8**, 621 (1962).
70. Ф. М. Егидис, И. В. Коханова, *ЖПХ*, **41**, 1142 (1968).
71. Д. В. Мушенко, Э. Г. Лебедева, В. П. Химич, В. С. Чагина, Н. С. Баринов, *Там же*, **39**, 2766 (1966).
72. J. Maassen, Sh. Khalif, *J. of Catalysis*, **7**, 110 (1967).
73. Н. Г. Полянский, С. М. Маркевич, Н. Л. Потудина, А. Н. Бурова, *Нефтехимия*, **2**, 348 (1962).
74. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджанян, *Изв. АН АрмССР*, **17**, 513 (1964).
75. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджанян, *Там же*, **18**, 175 (1965).
76. N. A. Ghanem, Z. H. Abd El — Latif, *Chem. a. Ind.*, **1965**, 1650.
77. E. Swistak, P. Mastagli, *C. r.*, **239**, 709 (1954).
78. С. М. Маркевич, Н. Г. Полянский, Н. Л. Потудина, *Нефтехимия*, **1**, 230 (1961).
79. V. J. Frileite, E. B. Mower, M. K. Rubin, *J. of Catalysis*, **3**, 25 (1964).
80. Н. Г. Полянский, Т. И. Козлова, *Нефтехимия*, **1**, 624 (1961).
81. О. Н. Карпов, Р. М. Быстрова, Л. Г. Федосюк, *ЖПХ*, **40**, 219 (1967).
82. Н. И. Шуйкин, Н. А. Поздняк, Т. П. Добрынина, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1964**, 1705.

83. Д. Н. Чаплиц, К. Д. Самохвалова, И. Я. Тюреев, Хим. пром., **1966**, № 5 14.
84. К. И. Суркова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, ДАН, **160**, 402 (1965).
85. См.<sup>35</sup>, стр. 136.
86. E. Schrötter, *Plaste und Kautschuk*, **12**, 367 (1965).
87. L. K. Magos, J. Vancsó-Szmercsángi, *Macromol. Chem.*, **78**, 224 (1964).
88. R. Kupin, E. Metzner, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 305 (1962).
89. *Neth. Appl.*, 293428 (1965); *C. A.*, **64**, 4948a (1966).
90. Франц. пат. 1357422 (1964); *C. A.*, **61**, P9406b (1964).
91. О. В. Кузмичев, Б. Ф. Уставщиков, М. И. Фарберов, ЖПХ, **40**, 2799 (1967).
92. В. А. Трофимов, В. И. Исагулянц, Хим. пром., **1965**, № 5, 6.
93. А. С. Султанов, А. С. Сафаев, А. Арифджанов, В. З. Шарф, ДАН УзССР, **7**, 36 (1966).
94. Т. И. Андрианова, *Кинетика и катализ*, **5**, 724 (1964).
95. О. Н. Карпов, Р. М. Быстрова, сб. Методы получения хим. реактивов и препаратов, 1968, вып. 17, 23.
96. О. Н. Карпов, Р. М. Быстрова, Л. Г. Федосюк, Тр. ин-та чистых реактивов, **1966**, вып. 29, 329.
97. В. И. Исагулянц, В. А. Трофимов, Т. В. Асбахова, Хим. пром., **1967**, № 4, 18.
98. Е. Б. Гростьянская, Е. С. Венкова, А. П. Павлова, М. С. Иванчикова, *Пласт. массы*, **1963**, № 2, 12.
99. С. Д. Мехтиева, Б. Ф. Пишнамадзаде, Р. А. Шихалева, Т. М. Оруджева, А. А. Ахадов, *Азерб. хим. ж.*, **1966**, № 6, 42.
100. В. М. Турсин, Л. Г. Чеботарева, ЖПХ, **41**, 662 (1968).
101. В. И. Исагулянц, В. Н. Тишкова, Ш. Амар, М. Быльгинская, *Химия и технол. топлив и масел*, **1963**, № 2, 15.
102. В. И. Исагулянц, Э. Л. Маркосян, ЖПХ, **35**, 2109 (1962).
103. В. Ф. Беляев, в сб. Сорбция из р-ров высокополимерами и углями, Минск, 1961, стр. 143.
104. О. Н. Карпов, Р. М. Быстрова, ЖПХ, **40**, 1399 (1967).
105. P. Vetesnik, sb. Ved. Prazi, *Vysoka Scola Chem. Technol. Pardubice*, 1961, ч. 1, 105.
106. Н. Г. Полянский, Д. А. Чернышова, Н. Д. Рубцова, ЖПХ, **39**, 1211 (1966).
107. А. Ф. Николаев, К. А. Галуткина, Н. Л. Саливон, Хим. пром., **1967**, № 10, 43.
108. Франц. пат. 1365773 (1964); *C. A.*, **62**, P2742b (1965).
109. Ам. пат. 3278585 (1966); РЖХим, **1968**, 6H85П.
110. Н. Г. Полянский, в сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», М., 1968, стр. 109.
111. N. D. Chaitge, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1305 (1964).
112. S. H. Bakshi, N. Krishnaswamy, *Indian J. Chem.*, **4**, 246 (1966).
113. В. А. Проскуряков, З. В. Соловейчик, ЖПХ, **41**, 887 (1968).
114. В. И. Исагулянц, В. А. Трофимов, Там же, **40**, 232 (1967).
115. Я. Ю. Гафурджанов, Х. Р. Рустамов, *Узб. хим. ж.*, **1966**, № 1, 27.
116. Я. Ю. Гафурджанов, Х. Р. Рустамов, Там же, **1967**, № 2, 37.
117. M. B. Vochnner, S. M. Gerber, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **4**, 314 (1965).
118. U. Fall, Z. Kohnan, J. Sznaider, *Pzrem. Chem.*, **1**, 294 (1955).
119. Т. И. Андрианова, *Кинетика и катализ*, **5**, 927 (1964).
120. О. Н. Карпов, Л. Г. Федосюк, ЖПХ, **40**, 2853 (1967).
121. Н. А. Меншуткин, ЖРФХО, **19**, 40 (1887).
122. О. Н. Карпов, Л. Г. Федосюк, Р. М. Быстрова, Тезисы и сообщения научной конференции, Донецк, 1966, стр. 239.
123. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, МГУ, 1956, стр. 291.
124. А. М. Чашин, Н. М. Лебедева, М. С. Перинных, *Гидролизная и лесохим. пром.*, **1965**, № 8, 17.
125. П. С. Белов, В. И. Исагулянц, *Химия и технол. топлив и масел*, **1963**, № 9, 28.
126. Е. П. Бабин, Л. Г. Гах, И. Г. Гах, Авт. свид. СССР 195436 (1967).
127. И. Г. Гах, Ф. Г. Габдрахманов, Е. П. Бабин, ЖОХ, **34**, 2807 (1964).
128. И. Г. Гах, в сб. Хим. реактивы и препараты, Труды ИРЕА, **20**, 319 (1966).
129. П. С. Белов, В. И. Исагулянц, ЖПХ, **36**, 2706 (1963).
130. В. И. Исагулянц, В. Н. Тишкова, Чжан-Сю-Чжен, в сб. *Кинетика, катализ, нефтехимия*, Гостехиздат, 1962, стр. 116.
131. Л. А. Хейфиц, А. С. Подберезина, В. Н. Белов, ЖОрХ, **1**, 89 (1965).
132. Франц. пат. 1322509 (1963); *C. A.*, **59**, 11338f (1963).



133. В. И. Исагулянц, В. П. Евстафьев, ЖОрХ, **1**, 102 (1965).
134. Ам. пат. 3081313 (1963); РЖХим., **1965**, 3Н84П.
135. В. И. Исагулянц, Н. В. Преображенская, Хим. пром., **1965**, № 10, 19.
136. П. С. Белов, В. И. Исагулянц, Нефтехимия, нефтехимич. процессы и нефтепереработка, Труды ин-та им. И. М. Губкина, **44**, 92 (1963).
137. П. С. Белов, В. И. Исагулянц, Нефтехимия и переработка нефти и газа, ЦНИИТЭНефтехим, М., 1966, стр. 86.
138. П. С. Белов, В. И. Исагулянц, ЖПХ, **37**, 2505 (1964).
139. В. И. Исагулянц, П. С. Белов, Там же, **37**, 1797 (1964).
140. Ф. М. Егидис, С. Н. Луцкая, И. В. Коханова, М. Н. Волкотруб, Там же, **41**, 404 (1968).
141. И. В. Коханова, Т. А. Редникова, С. П. Старков, Ф. М. Егидис, А. С. Тараненко, К. А. Золоторева, ЖОрХ, **1**, 649 (1965).
142. С. А. Дмитриев, К. И. Зимица, Е. И. Казаков, К. Д. Коренев, Г. Г. Котова, О. Н. Цветков, Химия и технол. топлив и масел, **1967**, № 3, 12.
143. С. П. Старков, Л. В. Глушкова, ЖПХ, **40**, 224 (1967).
144. С. П. Старков, Л. В. Глушкова, Там же, **40**, 1642 (1967).
145. П. С. Белов, В. И. Исагулянц, см. <sup>137</sup>, стр. 86.
146. J. Kamiš, J. Nosek. Chem. Průt., **14**, 245 (1964).
147. И. Г. Гах, Л. Н. Асланова, М. К. Митрохина, Г. И. Митрюкова, Труды ИРЕА, **29**, 323 (1966).
148. В. И. Исагулянц, В. Н. Тишкова, Г. И. Болотова, Л. П. Кириченко, Нефтехимия, нефтехимич. процессы и нефтепереработка, Труды ин-та им. И. М. Губкина, **51**, 122 (1964).
149. С. П. Старков, Б. А. Баранов, М. Н. Волкотруб, ЖПХ, **41**, 688 (1968).
150. С. П. Старков, В. М. Отмахова, М. Н. Волкотруб, Там же, **40**, 1644 (1967).
151. Н. И. Шуйкин, Е. А. Викторова, И. Е. Покровская, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1095.
152. J. Kamiš, Collect. chem. comm., **29**, 923 (1964).
153. О. Н. Цветков, С. А. Дмитриев, К. Д. Коренев, Сб. 3-го совещ. по синтетич. жирозаменителям, поверхностно-активным веществам и моющим средствам, Шебекино, 1965, стр. 251.
154. О. Н. Цветков, К. Д. Коренев, С. А. Дмитриев, Н. М. Караваев, ДАН, **167**, 115 (1966).
155. П. С. Белов, В. И. Исагулянц, З. П. Клюкина, ЖПХ, **37**, 162 (1964).
156. М. К. Юлин, А. Б. Воль-Эпштейн, Н. А. Давтян, Л. Н. Лисюткина, Нефтехимия, **4**, 716 (1964).
157. О. Н. Цветков, К. Д. Коренев, Н. М. Караваев, С. А. Дмитриев, Хим. пром., **1966**, № 5, 2.
158. В. И. Исагулянц, Тр. Моск. ин-та нефтехимич. и газовой пром. им. И. М. Губкина, **24**, 286 (1959).
159. В. В. Мацкевич, Я. И. Нелькенбаум, в сб. Нефтехимия и нефтепереработка, **7**, 34 (1964).
160. И. С. Вольфсон, В. И. Лаврентьев, А. А. Аколова, Л. И. Сиднихица, Б. К. Вигалок, Л. А. Шагсева, в сб. Нефтепереработка и нефтехимия, ЦНИИТЭНефтегаз, **2**, 19 (1965).
161. С. А. Дмитриев, К. Д. Коренев, О. Н. Цветков, Торф. пром., **1962**, № 8, 16.
162. О. Н. Цветков, К. Д. Коренев, Н. М. Караваев, С. А. Дмитриев, ДАН, **157**, 1171 (1964).
163. А. А. Гринберг, Я. А. Гурвич, А. И. Рыбак, Хим. пром., **1967**, № 3, 42.
164. Л. Н. Кириченко, В. И. Исагулянц, в сб. Кинетика, катализ, нефтехимия, Гостоптехиздат, М., 1962, стр. 133.
165. О. Н. Цветков, К. Д. Коренев, Н. М. Караваев, С. А. Дмитриев, Хим. пром., **1966**, № 4, 3.
166. А. Дессуки, В. И. Исагулянц, Нефтехимия, переработка нефти и газа, Тр. ин-та им. И. М. Губкина, **44**, 39 (1963).
167. В. И. Исагулянц, К. С. Шахназаров, Л. С. Покровская, Нефтехимия, нефтехимич. процессы и нефтепереработка, Тр. ин-та им. И. М. Губкина, **51**, 101 (1964).
168. В. Ш. Фельдблюм, Т. И. Баранова, Т. А. Цайлингольд, И. М. Гальперин, А. В. Чехова, Е. Н. Шкарникова, Пром. синтетич. каучука, **1968**, № 1, 7.
169. S. Aoki, T. Otsu, M. Imoto, Chem. a. Ind., **1965**, 1761.
170. S. Aoki, T. Otsu, M. Imoto, Makromolek. Chem., **99**, 133 (1966).
171. Н. Г. Карапетян, Г. В. Мовсисян, С. М. Восканян, Г. А. Гухаджян, Арм. хим. ж., **19**, 754 (1966).
172. A. Ozaki, S. Tsuzhiya, J. of Catalysis, **5**, 537 (1966).

173. В. Ш. Фельдблум, С. И. Крюков, М. И. Фарберов, А. В. Головки, И. Я. Тюрчев, А. Г. Панков, Нефтехимия, 3, 20 (1963).
174. K. Täufel, K. J. Strinbach, K. S. Gruppert, Nahrung, 5, 66 (1961).
175. Ф. Г. Габдрахманов, Хим. препараты и реактивы. Тр. ИРЕА, 26, 324 (1964).
176. Швейц. пат. 394212 (1965); С. А., 64, P9613d (1966).
177. Z. Vodak, L. Adamirova, Chem. Průmysl., 14, 660 (1964).
178. Н. Г. Полянский, Э. Ф. Цехмистер, Нефтехимия, 4, 262 (1964).
179. Н. Г. Полянский, Е. Ф. Федоров, Там же, 1, 800 (1961).
180. В. И. Исагулянц, А. М. Дессуки, ДАН АрмССР, 38, 153 (1964).
181. Л. Л. Червяцова, Укр. хим. ж., 27, 789 (1961).
182. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, Нефтехимия, 4, 860 (1964).
183. Н. Г. Полянский, в сб. Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 95.
184. В. Ш. Фельдблум, Н. В. Обещалова, Усп. химии, 37, 1835 (1968).
185. А. М. Дессуки, «Исследования полимеризации и сополимеризации некоторых третичных ненасыщ. углеводородов в присутствии катионита КУ-2». Автореф. кандид. диссерт., Моск. ин-т нефтехимич. и газовой пром-сти им. И. М. Губкина М., 1964.
186. C. S. Hsia Chen, J. Org. Chem., 27, 1920 (1962).
187. М. М. Кецлах, А. И. Ратанова, Д. М. Рудковский, в сб. Карбонилирование ненасыщенных углеводородов, «Химия», 1968, стр. 290.
188. В. И. Исагулянц, М. Г. Сафаров, ЖОрХ, 1, 974 (1965).
189. Ю. Ю. Цмур, И. В. Смолянка, ЖПХ, 39, 1675 (1966).
190. С. Д. Мехтиев, З. Ф. Мамедов, О. А. Наринманбеков, Азерб. хим. ж., 1965, № 6, 60.
191. З. Н. Верховская, М. Я. Клименко, Л. Б. Выставкина, Е. М. Залесская, Л. Н. Макарова, Хим. пром., 1968, № 7, 10.
192. М. И. Фарберов, Е. П. Тепеницына, Б. Н. Бобылев, А. П. Ивановский, Там же, 1968, № 1, 23.
193. R. L. Hogkins, H. T. Hall, Bureau of mines report of investigations N 6519, Bureau of mines, 1964.
194. В. И. Исагулянц, З. Поредда, ЖОХ, 32, 2382 (1962).
195. С. Д. Мехтиев, З. Ф. Мамедов, О. А. Наринманбеков, ДАН АзербССР, 22, 25 (1966).
196. T. Lukanoff, Faserforsch. und Textiltechnik, 16, 48 (1965).
197. R. W. Fulmer, J. Org. Chem., 27, 4115 (1962).
198. З. Н. Верховская, М. Я. Клименко, К. М. Залесская, И. Н. Бычкова, Хим. пром., 1967, № 7, 20.
199. W. Boehme, J. Koo, J. Org. Chem., 26, 3589 (1961).
200. J. Maurin, E. Weisang, Bull. Soc. Chim. France, 1964, 3080.
201. В. И. Исагулянц, М. Г. Сафаров, ЖПХ, 39, 1148 (1966).
202. В. И. Исагулянц, Д. Л. Рахманкулов, М. Г. Сафаров, Там же, 41, 1165 (1968).
203. В. И. Исагулянц, Т. Г. Хаимова, А. И. Архипова, Там же, 41, 690 (1968).
204. R. E. Beal, D. E. Anders, L. T. Black, J. Am. Oil. Chemist Soc., 44, 55 (1967).
205. Т. Н. Шахтактинский, Л. В. Андреев, ДАН АзербССР, 18, 17 (1962).
206. N. B. Lorette, Chem. Eng. Progress, Sympos. Ser., 63, 148 (1967).
207. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Л. О. Аветян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, 17, 672 (1964).
208. G. N. Bollenbach, Methods in Carbohydrat Chemistry, v. II, Acad. Press, N.-Y., 1963, стр. 326.
209. R. W. Hein, M. J. Astle, J. R. Shelton, J. Org. Chem., 26, 4874 (1961).
210. В. Л. Вайсер, В. Д. Рабов, Б. М. Пирятинский, ЖПХ, 34, 1380 (1961).
211. Х. Р. Рустамов, Р. Усманов, Узб. хим. ж., 1963, № 4, 44.
212. В. И. Исагулянц, К. Широки, в сб. Кинетика, катализ и нефтехимия. Гос-топтехиздат, М., 1962, стр. 130.
213. G. M. Christensen, J. org. Chem., 27, 1442 (1962).
214. Я. М. Паушкин, Е. М. Буслова, С. А. Низова, Изв. вузов, сер. Нефть и газ, 1967, № 11, 32.
215. Франц. пат. 1458693 (1966); РЖХим., 1968, 4С239П.
216. В. И. Исагулянц, Р. С. Боева, П. С. Белов, Авт. свид. СССР 189437 (1967).
217. В. И. Исагулянц, З. Поредда, ЖПХ, 37, 1093 (1964).
218. В. И. Исагулянц, З. Поредда, Р. И. Федорова, ДАН АрмССР, 36, 31 (1963).
219. В. И. Исагулянц, В. П. Евстафьев, Л. И. Ерошева, ЖПХ, 38, 1878 (1965).

220. М. М. Кецлах, А. И. Ратанова, Д. М. Рудковский, в сб. Карбонилирование ненасыщенных углеводородов, «Химия», 1968, стр. 299.
221. О. А. Наринманбеков, П. Х. Исмаилов, С. Д. Мехтиев, Азерб. хим. ж., 1967, № 2, 29.
222. З. Н. Верховская, Л. Б. Выставкина, М. Я. Клименко, Хим. пром., 1965, № 2, 10.
223. И. Апыок, М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1968, 2354.
224. Н. Г. Полянский, М. А. Шабуров, ЖПХ, 38, 1072 (1965).
225. З. Поредда, В. И. Исагулянц, Нефтехимия, переработка нефти и газа, Тр. ин-та им. И. М. Губкина, 44, 156 (1963).
226. Р. Усманов, Х. Р. Рустамов, Узб. хим. ж., 1965, № 4, 64.
227. Р. Усманов, Х. Р. Рустамов, Там же, 1964, № 1, 32.
228. A. Narebska, Roczniki Chemii, 37, 663 (1963).
229. A. Narebska, A. Basinski, Там же, 35, 1685 (1961).
230. Б. Г. Ясницкий, Е. Г. Иванюк, ЖОрХ, 1, 2118 (1965).
231. М. И. Балашов, А. А. Серафимов, С. В. Львов, ЖПХ, 42, 1865 (1969).
232. A. Indelli, Ann. Chim., 57, 616 (1967).
233. В. И. Исагулянц, Д. Л. Рахманкулов, М. Г. Сафаров, ЖПХ, 42, 1162 (1969).
234. R. Kabel, A. J. Ch. E., 14, 358 (1968).
235. I. C. Gottifredi, A. A. Yeramian, R. E. Cunningham, J. of Catalysis, 12, № 3 (1968).
236. И. Е. Покровская, А. Т. Меняйло, А. К. Яковлева, Р. А. Горда, Л. К. Путилина, Нефтехимия, 8, 550 (1968).
237. И. Е. Покровская, А. Т. Меняйло, Л. К. Путилина, Хим. пром., 1969, № 2, 23.
238. В. И. Исагулянц, В. А. Трофимов, Т. М. Чехарина, Хим. пром., 1969, № 5, 326.
239. T. C. Huang, H. S. Weng, Ind. Eng. Chem., Process. Des. Develop., 7, 401 (1968).
240. S. D. Hamann, D. H. Solomon, J. D. Swift; J. Macromol. Sci. Chem., 2, 153 (1968).
241. М. Х. Глузман, Б. И. Дашевская, Г. М. Фридман, ЖПХ, 41, 183 (1968).
242. О. Н. Карпов, Л. Г. Федосюк, Ю. А. Кованько, ЖПХ, 42, 952 (1969).
243. A. A. Yeramian, J. C. Gottifredi, R. E. Cunningham, J. of Catalysis, 12, № 3 (1968).
244. W. Poreira, V. Close, W. Patton, J. Org. Chem., 34, 2032 (1969).
245. П. С. Белов, В. И. Исагулянц, В. И. Пономаренко, Л. И. Дугович, Нефтепереработка и нефтехимия, 4, 35 (1969).
246. П. С. Белов, В. К. Гусев, В. И. Исагулянц, В. И. Горячева, Хим. пром., 1969, № 9, 665.
247. Б. С. Коновалов, П. С. Белов, Там же, 1969, № 10, 732.
248. В. К. Гусев, В. И. Исагулянц и др., Там же, 1969, № 2, 16.
249. D. Kallo, I. Preszler, J. of Catalysis, 12, № 1 (1968).
250. А. Н. Сорокина, В. П. Сорокин, М. И. Романцевич, ЖПХ, 42, 958 (1969).
251. Б. Н. Бобылев, Е. П. Тепеницына, М. И. Фарберов, Нефтехимия, 9, 71 (1969).
252. И. М. Билик, А. М. Серебряный, К. М. Ройзен, Т. А. Марьяшкина, ЖПХ, 41, 2734 (1968).
253. Н. Г. Полянский, Хим. пром., 1969, № 6, 9.
254. Н. Г. Полянский, «Термическая устойчивость и каталитич. активность ионообменных смол», Автореферат докт. дисс., ЛГУ, 1969.

Институт химического машиностроения,  
Тамбов