

УДК 542.97+541.183.12

НОВЫЕ УСПЕХИ КАТАЛИЗА ИОНИТАМИ

Н. Г. Полянский, В. К. Сапожников

Рассмотрены современные работы, касающиеся общих вопросов, методов и теории катализа ионитами, а также новых успехов в его применении для осуществления реакций гидролиза, гидратации, дегидратации, получения сложных эфиров, алкилирования, полимеризации, изомеризации и конденсации.

Библиография — 276 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Общие вопросы катализа ионитами	445
II. Экспериментальные методы	450
III. Кинетика реакций, катализируемых ионитами	456
IV. Краткие сведения о применении различных ионитов в качестве катализаторов превращений органических соединений	465

Настоящий обзор является продолжением и логическим развитием предыдущих работ одного из авторов ^{1, 2}, опубликованных в 1962 и 1970 гг. Несколько позже появились обзоры о применении ионитов в качестве катализаторов различных органических реакций ³⁻⁵ и узкоспециальные статьи обобщающего характера о реакциях гидратации ⁶, конденсации ^{7, 8} и этерификации ⁹; в цитированных источниках литература охвачена в основном по 1970 г. В предлагаемом обзоре обобщена литература по катализу ионитами по февраль 1976 г.

I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КАТАЛИЗА ИОНИТАМИ

Каталитические функции ионообменивающих смол и других аналогичных веществ сводятся к образованию реакционноспособных промежуточных комплексов путем присоединения подвижных ионов (противоионов) этих полимеров к молекулам одного из реагентов или протонизации электронодонорных атомов активных групп. Поскольку ни на этой, ни на последующих стадиях реакции вплоть до образования конечных продуктов обмен ионами не происходит, установившийся термин «ионообменный катализ» ^{2, 10} целесообразно заменить на «катализ ионитами» ¹¹.

Современное развитие катализа ионитами на рассматриваемом этапе, включающем 1969—1975 гг., принесло многочисленные дополнительные подтверждения превосходства этих катализаторов химических реакций с участием органических веществ по сравнению с растворимыми кислотами и основаниями, издавна применяемыми в кислотно-основном катализе.

Простота отделения ионитов от продуктов реакции открывает эффективные пути решения глобальной проблемы — защиты природы от химических загрязнений путем исключения или значительного уменьшения количества сбрасываемых сточных вод и вредных газов в различных отраслях химической промышленности, выпускающих алкилфенолы ¹², фенолы ¹³, эпоксисоединения ¹⁴ и другие продукты. В ряде случаев это преимущество дает такие дополнительные выгоды, как уменьшение пожаро-

и взрывоопасности производства, удобство осуществления непрерывных технологических процессов, упрощение эксплуатации теплообменной аппаратуры и т. д. Поскольку катиониты и аниониты составляют разные фазы и не смешиваются с реакционной массой, методы ионитного катализа допускают одностадийное проведение реакций, протекающих по катионному и анионному механизму, например, синтеза аминокальдегидной смолы и ее этерификации бутанолом¹⁵. Следует отметить, что благодаря применению ионитов достигнуты новые рубежи в получении аминосмол высокой степени чистоты и этим улучшены их эксплуатационные свойства.

В очень многих случаях иониты превосходят растворимые кислоты и основания по специфичности каталитического действия, а это обуславливает уменьшение затрат реагирующих веществ на побочные реакции и обеспечивает повышение выхода целевых продуктов (например, в случае реакции этерификации пропиленгликоля стеариновой кислотой¹⁶ и разложения гидроперекисей изопропилбензола^{13, 17}).

Конечно, специфичность ионитов как катализаторов органических реакций не следует преувеличивать. В качестве иллюстрации приведем ряд реакций различных типов, в которых наряду с основными образуется по меньшей мере один, а иногда и целая гамма побочных продуктов. К числу таких реакций относятся тиолиз 1,3-диоксепана этилмеркаптаном¹⁸, алкилирование крезол инденом¹⁹, а также многочисленные реакции конденсации, катализируемые катионитами (дициклопентадиена²⁰, 4-винилциклогексена²¹ или α -метилстирола²² с формальдегидом; метиллового спирта с фенолом²³) или анионитами (*n*-масляного альдегида с формальдегидом²⁴). Одной из главных задач катализа ионитами является сведение к минимуму побочных и возможное ускорение основной реакции, что достигается выбором оптимальных ионита и растворителя, мольного соотношения реагентов и температурных условий опыта.

Иониты являются более мягкими катализаторами, чем растворимые кислоты и основания; это позволяет предотвратить нежелательные реакции, например, раскрытие эпоксидного цикла при эпоксидировании¹⁴, и осуществить весьма деликатный синтез фруктозо-1,6-дифосфата конденсацией триозофосфатов²⁵, который раньше выполняли только методами ферментативного катализа. Эта особенность каталитического действия ионитов, несомненно, найдет еще много полезных применений в биохимическом и тонком органическом синтезе.

Однако следует отметить, что некоторые реакции, катализируемые протонами растворимых кислот, не ускоряются так называемыми стандартными или гелевыми ионитами, или же дают целевые продукты с незначительным выходом. Даже краткий перечень таких реакций, включающий взаимодействие уксусной кислоты с бензиловым спиртом²⁶, реакцию додецилового спирта с сорбиновой кислотой²⁷ (практически не протекающую на обычном катионите КУ-2×8), трет-бутилгидроперекиси с алифатическими кислотами²⁸, бензола с пропиленом²⁹, указывает на то, что отрицательный результат обусловлен стерическими причинами, а именно — неспособностью крупных молекул реагентов или продуктов реакции преодолеть микропоры смолы и войти внутрь гелевой фазы или же выйти из нее.

В очень многих случаях эти затруднения удастся преодолеть с помощью ионитов с искусственно созданной гетерогенностью, обычно синтезируемых из макропористых сополимеров стирола и дивинилбензола. Такие иониты особенно хорошо проявили себя в качестве катализаторов реакций, протекающих в несольватирующих неводных средах: при отсутствии набухания высокомолекулярных полиэлектролитов доступ моле-

ТАБЛИЦА 1

Некоторые свойства пористых сульфокатионитов³⁰ с различным содержанием дивинилбензола (ДВБ)

ДВБ, %	10	15	25	50	70
Объемная емкость, мг-экв/г	5,34	5,28	3,43	2,68	2,22
Удельная поверхность, м ² /г	0,1	43,0	77,5	263,2	266,3
Истинная плотность, г/см ³	1,44	1,43	1,40	1,33	1,31
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,38	0,96	0,86	0,49	0,48
Пористость общая, мл/мл	0,04	0,329	0,386	0,632	0,634
Средний радиус пор, Å	—	148	147	101	77
Вычисленная толщина стенок пор, Å	—	110	89	26	19

кулам реагентов к активным группам обеспечивается наличием развитой внутренней поверхности.

В табл. 1 приведены важнейшие свойства типичных пористых сульфокатионитов, синтезированных на основе сополимера стирола с различным количеством дивинилбензола.

При рассмотрении данных табл. 1 прежде всего обращает на себя внимание огромная удельная поверхность катионитов с содержанием дивинилбензола $\geq 15\%$ и значительные различия между величинами истинной и кажущейся плотности, указывающие на пористый характер исследованных ионообменных сополимеров. Средний радиус пор синтезированных катионитов варьирует в пределах 77—148 Å. В зависимости от условий синтеза сополимеров и ионитов поры могут иметь больший или меньший размеры (см. стр. 54—55 в монографии¹¹), но в большинстве случаев их эквивалентный радиус исчисляется сотнями Å. По классификации Дубинина³¹, подобные сорбенты следует относить к мезопористым, но в литературе по ионному обмену укоренился термин «макропористые иониты»; во избежание путаницы этот термин будет сохранен в дальнейшем тексте. Для сравнения укажем, что у гелевых ионитов есть полости молекулярных размеров, величина которых колеблется в пределах от 8 до 20 Å для катионита СБС и от 7 до 13 Å для катионита КУ-2 с различной степенью сшивки (см. 11, стр. 55).

Как показано в результате исследования реакции полимеризации диметилциклосилоксанов³², каталитическую активность макропористых ионитов можно прогнозировать по величине общей пористости ионитов, которая определяется более простыми методами, чем удельная поверхность или радиус пор. В указанной реакции максимальной каталитической активностью обладают сульфокатиониты с общей пористостью 0,8 см³/г при величине удельной поверхности не меньше 60—70 м² и радиусе пор не больше 300 Å. Разумеется, эти характеристики не имеют общего значения, но зависят от химического строения реагирующих веществ и продуктов реакции. Ясно лишь, что оптимальный ионит должен иметь достаточно высокую пористость и не слишком мелкие поры; для макропористых ионообменных полимеров эти условия обычно выполняются при 20—30% ДВБ. Иониты с такой сшивкой сохраняют пористость после ряда повторных операций набухания и высушивания, не утрачивая ее и в результате превращения из одной ионной формы в другую. Катиониты с 10% ДВБ, напротив, полностью утрачивают пористость и становятся гелевыми, если их выдержать в воде или другой сольватирующей жидкости³⁰. Подобные изменения могут решительно повлиять на каталитические свойства ионитов.

С применением макропористых ионитов удалось осуществить те реакции, которые не проходили в присутствии гелевых смол^{27, 29}, ускорить течение других реакций с сокращением или устранением индукционного периода³³, а в некоторых случаях поднять выход целевого продукта¹³. Вместе с тем описаны и такие реакции (алкилирование фенола изобутиловым спиртом), в которых использованный макропористый катионит не имел кинетических или иных преимуществ перед гелевым³⁴. В водных или смешанных средах реакции могут протекать на гелевых катионитах даже быстрее (например, инверсия сахарозы³⁵ или гидролиз эфиров³⁶), если молекулы превращающихся веществ не проникают в глубь стенок пор макропористых ионообменивающих полимеров, которые при высоком содержании ДВБ имеют пространственную сетку плотной структуры, но входят внутрь гелевой фазы среднесшитых катионитов. Некоторые авторы³⁷ вообще не рекомендуют применять макропористые иониты для ускорения реакции Принса, так как эти иониты сорбируют реакционную массу с растрескиванием зерен, что затрудняет как повторное использование катализатора, так и фильтрование через него реакционной массы. Необходимо, однако, отметить, что это суждение не может претендовать на общность, так как авторы работы³⁷ проверили лишь один образец катионита, к тому же не определив его пористость. Не подлежит сомнению, что порометрические характеристики ионитов влияют не только на каталитическую активность, но и на эффекты блокирования активных центров компонентами реакционной смеси (см. стр. 505—506 в обзоре²), от которых зависит устойчивость работы катализаторов.

Как макропористые, так и гелевые иониты применяются не только в водородных или гидроксильных, но и в солевых формах, функционирующих в качестве кислот или оснований Льюиса. Эти катализаторы, как правило, являются более термостойкими^{38, 39}, а в ряде случаев превосходят Н-катиониты и ОН-аниониты по специфичности действия. В литературе описано применение карбоксильных катионитов в Zn-форме в реакции конденсации мочевины с формальдегидом⁴⁰, а Zn-формы сульфокатионитов — при алкилировании фенола⁴¹. Гелевая сульфополистирольная смола в Fe-форме использована как катализатор превращения пара-водорода⁴², а макропористый катионит Амберлист-15, содержащий противоионы Na⁺ и d- (или f-)элементов, оказался эффективным катализатором изомеризации бутена-1⁴³. Активность и стереоселективность катализатора зависели от электроотрицательности противоионов, т. е. от их силы как кислот Льюиса.

В качестве заменителей некоторых катализаторов, применяемых в гетерогенном катализе, были испытаны металлизированные катиониты, полученные восстановлением соответствующих ионных форм до свободного металла^{44, 45}. Это интересное направление, несомненно, нуждается в дальнейшем развитии. Данных о применении металлизированных анионитов в литературе не имеется, но солевые формы этих полиэлектролитов в отдельных случаях успешно используются. В этой связи заслуживает упоминания применение комплексов Cu²⁺ или Co²⁺ с бифункциональными анионитами как катализаторов взаимодействия 2- (или 4-)винилалкилпиридинов с аминами с образованием N-замещенных аминоэтилалкилпиридинов^{46, 47}, а также использование сильноосновного анионита в хлороплатиновой форме в очень интересной реакции гидросилирования алкенов, алкинов и эфиров непредельных кислот⁴⁸.

Наряду с описанными случаями модифицирования ионитов с целью придать им определенные каталитические функции исследователи прибегают к различным приемам промотирования или стабилизации катализаторов. По данным работы⁴⁹, обработка анионита АВ-17 водными

суспензиями оксидов кальция и магния, образующими комплексы с оксисоединениями, ускоряет реакцию между формальдегидом и метилэтилкетонем, обуславливая этим повышение выхода основного продукта реакции — 3-гидроксиметилбутанона-2. Другой способ модифицирования, основанный на этерификации сульфогрупп меркаптоэтанолам, повышает устойчивость катионита Дауэкс-50W и длительность его работы без существенного понижения активности⁵⁰.

Вопросы об устойчивости катализаторов в процессе эксплуатации, причинах и профилактике изменений каталитических свойств, а также о способах регенерации представляют собой комплекс взаимосвязанных проблем. Как показано в⁵¹, их решение возможно только на основе совместного рассмотрения термостабильности ионитов в широком понимании этого термина и их каталитической активности.

Первой возможной причиной снижения каталитической активности ионитов является уменьшение обменной емкости за счет реакций электрофильного или нуклеофильного замещения активных групп в результате взаимодействия с компонентами реакционной смеси, в том числе и с влагой, первоначально содержавшейся в самом катализаторе. Речь идет о реакциях десульфирования сильноокислотных катионитов или дезаминирования анионитов, которые определяют положение верхней температурной границы длительной эксплуатации ионитов: 150 и 300°С для сульфированных сополимеров стирола и дивинилбензола соответственно в водородной и солевой формах; 60—70° и 100—110°С для сильнокислотных анионитов в ОН- и солевой формах.

В более мягких условиях, исключающих десульфирование или дезаминирование, действует вторая причина уменьшения каталитической активности — блокирование обменных групп. Это явление наиболее типично в присутствии веществ, реагирующих с активными группами (например, путем этерификации сульфогрупп спиртами⁵²), а также в случае образования полимерных или кристаллических продуктов различной природы, экранирующих противоионы от взаимодействия с молекулами реагентов (например, блокирование катионитов в реакциях конденсации^{53, 54}, тиолиза⁵⁵, алкилирования⁵⁶, и анионитов — в реакции гидросилилирования⁴⁸).

Третья причина снижения активности и срока службы ионитов — возможное замещение противоионов H^+ или OH^- на другие ионы с образованием солевых форм, не катализирующих реакции в условиях эксперимента. Источником замещающих ионов могут быть примеси в реагентах или же продукты коррозии материала реактора. Предварительным пропуском реагентов через ионитовую колонку достигаются очистка от ингредиентов и значительное повышение срока службы катализатора⁵³.

Четвертая причина уменьшения срока службы — ограниченная осмотическая устойчивость ионитов, т. е. разрушение их зерен при изменениях набухаемости в различных средах; образующаяся «мелочь» оказывает большое сопротивление потоку реагирующих веществ, и процесс приостанавливается. По этой причине пришлось отказаться от катионита КУ-2, как катализатора конденсации окиси мезитила с метанолом, и предпочесть ему менее термостойкий сульфифенолформальдегидный катионит, зерна которого не измельчались; мягкие условия проведения реакции (20—30°С) сделали эту замену безболезненной⁵⁷.

Описанные изменения ионитов часто влияют на кинетику катализируемых ими реакций (см.⁴¹, стр. 20—21 и рис. 2, а также статью⁴⁸), обуславливают снижение выхода целевых и усиление образования побочных продуктов^{58, 59}, вызывают изменение избирательности каталити-

ческого действия в реакциях с участием многокомпонентных смесей родственных веществ и состава реакционной массы⁶⁰.

Интенсивность протекания перечисленных изменений, приводящих к снижению срока службы катализаторов, зависит от природы ионита, растворителя и реакционной смеси, от температурных условий реакции, от чистоты исходных веществ и коррозионной устойчивости материала реактора. В различных синтезах эти параметры меняются в широком диапазоне, и потому неудивительно, что исследователи приводят весьма различные сроки устойчивой работы ионитов как катализаторов. Без регенерации катиониты типа КУ-2 в Н-форме использовались в реакциях: синтеза надкислот — 150 часов¹⁴; дегидратации этиленгликоля до диоксана — 200 часов⁶¹; алкилирования *n*-крезола изобутиленом — 500 часов⁶²; разложения гидроперекиси изопропилбензола — 1400 часов¹⁷. Анионит АВ-17 в хлороплатиновой форме резко уменьшал свою активность как катализатор гидросилилирования алкенов за счет их частичной полимеризации после 20—30 часов работы. Однако при условии периодического растворения полимеров в гексане катализатор удавалось использовать 20 раз в течение 180 часов⁴⁸.

Как видно из приведенных примеров, повышение срока службы катализаторов может быть достигнуто только на основе комплексного подхода, предполагающего разностороннее изучение всех причин снижения каталитической активности; синтез новых термостойких ионитов, над которым упорно и не без успеха работают ученые, является лишь частью общей задачи.

Несмотря на перечисленные трудности, в течение последних лет наблюдается значительное расширение сфер применения катализа ионитами. Теперь синтез разнообразных соединений уже не является его единственной областью. Каталитические свойства ионитов используют для превращения изомеров с очень близкими свойствами в вещества, разделяемые затем дистилляцией⁶³, для очистки фенола от целой гаммы примесей⁶⁴, для селективного извлечения изобутилена из смесей с *n*-бутиленами, которые в условиях реакции остаются неизменными¹². Все возрастающее применение находит катализ ионитами в биохимическом синтезе^{65–67} и в анализе⁶⁸. Интерес к ионитам как катализаторам со стороны смежных с химией научных дисциплин продолжает расти.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В качестве катализаторов чаще всего применяют гранульные иониты, но в специальных случаях, когда кинетические исследования, выполняемые с целью изучения механизма реакции, необходимо совместить со спектральными, пользуются пленками или мембранами^{69, 70}. Способ получения ионообменивающих пленок описан в статье⁷⁰ и в монографии⁷¹.

Технические иониты перед использованием в катализе нуждаются в кондиционировании — очистке и тренировке пространственной сетки с целью стабилизации ее структуры. Лучшим способом кондиционирования считается обработка катионитов 1—2 н. растворами NaCl или NaOH, водой, 1—2 н. раствором HCl и снова водой, а анионитов — 1—2 н. растворами NaCl или HCl, 1—2 н. раствором NaOH и снова водой. Обработки в циклах обмена Na—H или Cl—OH длятся ~12 часов каждая и повторяются 3—4 раза. Для кондиционирования катионитов и анионитов, являющихся слабыми электролитами, вместо NaCl берут соответственно NaOH или HCl, иначе получение их солевых форм потребует огромных объемов реагентов. О влиянии кондиционирования на каталитические свойства ионитов почти нет данных, если не считать работы⁵⁰,

в которой отмечается отсутствие изменений сульфокатионитов на стирол-дивинилбензольной основе, использовавшихся в качестве катализаторов конденсации фенола и ацетона, после попеременной обработки растворами NaOH и HNO₃. Для окончательных выводов по этому вопросу нужны более глубокие систематические исследования.

Очистка ионитов от низкомолекулярных органических примесей достигается обработкой спиртами, бензолом, спирто-бензольной смесью или ацетоном, и производится в аппарате Сокслета. Для регенерации отработанных ионитов от полярных блокирующих примесей успешно применяют метанол⁵³, а сульфокатионит поликонденсационного типа, использованный в качестве катализатора гидратации изобутилена, регенерируют обработкой концентрированной серной кислотой при 105°С в течение 2 часов⁷².

Перевод ионитов в желаемую ионную форму осуществляют пропуская 1—2 М раствора соответствующего реагента (сильной, обычно соляной, кислоты — для получения катионитов в Н-форме, щелочи — для получения анионитов в ОН-форме, хлоридов или других растворимых солей — для получения солевых форм) до постоянства его концентрации в фильтрате, а лучше — до отрицательной реакции на вытесняемый ион. При получении солевых форм ионитов следует иметь в виду, что из растворов солей могут поглощаться гидролизованные ионы. Чтобы избежать смещения гидролитического равновесия в таких случаях, а также при получении любых солевых форм слабокислотных катионитов или слабоосновных анионитов их промывку необходимо осуществлять не водой, а 95%-ным этанолом. Иногда большая полнота замещения противоионов достигается при получении одной солевой формы из другой, а не из Н-формы катионитов или ОН-формы анионитов. Подобный случай описан в работе⁷³, авторы которой использовали анионит в тетрахло-ропалладоатной форме в качестве катализатора гидрирования олефинов и аллилового спирта⁷⁴. Высокая степень замещения противоионов может быть достигнута путем смещения равновесия за счет образования мало-диссоциированного соединения. Этот принцип использовали авторы работы⁴⁸, получившие анионит АВ-17 с противоионами PtCl₆²⁻ путем пропускания водного раствора H₂PtCl₆ через смолу в ОН-форме. Механически сорбированную кислоту экстрагировали водой при обработке полученного катализатора гидросилилирования в аппарате Сокслета.

Металлизированные катиониты получали⁷⁵ из макропористого Амберлиста-15 в Na-форме, через который пропускали водные растворы Pt(NH₃)₄Cl₂, Pd(NH₃)₄Cl₂, NiCl₂ в избытке NH₄OH или AgNO₃ в избытке NH₄OH. Затем катионит промывали водой и спиртом, сушили на воздухе, а потом в вакууме при 107°С и восстанавливали ионы до свободных металлов пропусканием тока водорода или же обработкой водным подщелоченным раствором гидразина; полученный катализатор использовали для ускорения реакций окисления этанола в очень мягких условиях.

Иониты, предназначенные для ускорения реакций в неводных средах, обычно применяют в обезвоженном состоянии. В препаративных работах сушку производят в тех случаях, когда вода ионита может вызвать нежелательные превращения компонентов реакционной смеси, например, омыление эфиров в реакциях переэтерификации⁷⁶. В кинетических исследованиях приходится считаться с влиянием воды на скорость катализируемой реакции (см. ниже), и потому строго стандартизировать состояние влажности ионита. В некоторых случаях от величины влажности ионита зависит характер протекающей реакции (см. стр. 511 в обзоре²).

Отношение различных катионитов и анионитов к высушиванию при нагревании подробно рассмотрено в ^{38, 39}. Его производят при атмосферном давлении в среде воздуха, в токе водорода или гелия и в вакууме. К сожалению, рекомендуемые режимы весьма разнообразны даже для ионитов одной и той же природы, в большинстве случаев описаны недостаточно полно и далеко не всегда аргументированы. В дополнение к примерам, приведенным в цитированных обзорах, перечислим наиболее характерные режимы высушивания сульфокатионитов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, используемых в качестве катализаторов различных органических реакций: при 90° С и 14 мм рт. ст. ⁷⁷; при 90° С и 10⁻⁶ мм рт. ст. ⁴²; при 120° С ^{29, 43} (остаточное давление не указано); при 120° С, но в токе гелия, обезвоженного при температуре жидкого азота ⁷⁸ и имеющего парциальное давление паров воды 10⁻⁶ мм рт. ст. Некоторые авторы применяют двухстадийные способы высушивания — сначала при обычном давлении, а потом в вакууме. Так, катионит Цеокارب-225 сначала сушат в термостате при 110° С в течение 48 часов, а затем в течение двух часов — при 150° С и остаточном давлении 10⁻² мм рт. ст. Дополнительные потери массы на второй стадии составляют 10% ⁷⁹. В работе ⁸⁰ тот же катионит высушивали в термостате при 130° С (время не указано) и в вакууме 10⁻² мм рт. ст. при 120° С в течение двух часов. Как и в предыдущем случае, дополнительная потеря массы на второй стадии составляет 10%. В пределах чувствительности метода инфракрасной спектроскопии катионит, обезвоженный в указанных условиях в токе гелия, не содержал воды. В остальных случаях данные об остаточном содержании воды в высушенных катионитах не приводятся.

Высушенные катиониты одни авторы хранят в эксикаторе над Р₂О₃ (иногда в запаянных ампулах), другие же поступают более правильно, обезвреживая необходимое количество катионита непосредственно перед каждым опытом. Следует отметить, что перед введением в реактор целесообразно сделать пробу на растворимые продукты десульфирования, которые образуются в процессе высушивания в результате термического гидролиза или разрушения матрицы ³⁸. Для этого достаточно ввести ~200 мг ионита в 5—10 мл воды, после 10 минут взбалтывания отделить жидкость и оттитровать ее 0,01 н. раствором соляной кислоты по метиловому оранжевому; расход титранта не должен быть больше 3—4 мл.

Наиболее эффективным и удобным для серийных работ, на наш взгляд, является двухстадийное высушивание. При этом перед высушиванием в вакууме целесообразно сделать разделение на фракции для выделения зерен определенного размера и удаления мелочи, повышающей сопротивление ионита потоку жидкости.

Обезвоженные иониты целесообразно фракционировать методом сухого отсева, который можно ускорить с применением специально сконструированного агрегата ⁸¹ с электромотором и шарнирной передачей. Небольшое количество гранул с близкими размерами, пригодных для точных кинетических исследований, можно получить, удаляя зерна, застрявшие в отверстиях каждого сита, с помощью капроновой щеточки. Авторам данного обзора этим способом удалось получить довольно однородные фракции карбоксильного катионита с размером зерен соответственно 0,504±0,021; 0,403±0,016 и 0,262±0,012 мм. Ввиду возможной неоднородности ионитов выделенные фракции необходимо проверить по основным физико-химическим свойствам.

К сожалению, следует отметить, что даже в современных работах по катализу ионитами нередко отсутствует характеристика использованных катализаторов по основным физико-химическим показателям. Исследования кинетического направления этим почти полностью обесцениваются.

Описание любого ионита, используемого в качестве катализатора, должно включать характеристику термической устойчивости в реакционной массе, обменную емкость, коэффициент влагоемкости. В кинетических исследованиях реакций, протекающих в фазе ионита, кроме того, необходимо приводить значения коэффициента распределения реагента λ , с которым связана эффективность ионита (см. ², стр. 505). Методы определения этих параметров рассмотрены в монографии ¹¹ и в обзорах ^{38, 39}. В связи с новыми работами следует сделать некоторые дополнительные замечания о коэффициенте распределения.

Согласно Гельфериху ⁸², эта величина выражается одним из двух способов:

$$\mathcal{K} \equiv \bar{c}_i/c_i, \quad (1)$$

$$\lambda \equiv \bar{m}_i/m_i, \quad (2)$$

где c и m — соответственно молярные и моляльные концентрации, \bar{c}_i и \bar{m}_i — относятся к фазе ионита, причем \bar{c}_i выражается числом молей рассматриваемого вещества, удерживаемым единицей объема набухшего ионита, а \bar{m}_i относится к единице массы поглощенного растворителя. В случае реакций в водных растворах \bar{m}_i находится по величине сорбции реагирующего вещества ионитом и содержанию воды в нем. Соответственно выражаются концентрации вещества в водном растворе c_i и m_i .

По предложению авторов работы ³⁵, коэффициент распределения определяется как отношение массы сорбата к объему ионита, деленному на содержание того же вещества в единице объема раствора. Этот способ выражения наиболее удобен для описания распределения реагирующих веществ между ионитами и неводными системами.

Приближенная количественная оценка коэффициента распределения возможна с помощью известного соотношения:

$$q = \lambda \bar{k}/k, \quad (3)$$

в котором q — эффективность ионита (см. ¹, стр. 1046), \bar{k} и k — константы скорости реакции в условиях катализа ионитами и соответственно растворимыми кислотами или основаниями при эквивалентной концентрации катализирующих ионов. Если $\bar{k} = k$, то по величине коэффициента распределения можно судить об эффективности ионита, и наоборот. Вольф, высказавший этот принцип ⁸³, сделал произвольное допущение, что активные группы находятся в реакционном объеме (величина которого вычисляется по обменной емкости и навеске ионита) в виде 0,1 н. раствора. По значениям констант скорости, измеренным в присутствии ионита и эквивалентного количества 0,1 н. HCl, была вычислена эффективность трех различных Вифатитов как катализаторов реакции гидролиза метилацетата, этилацетата и *n*-бутилацетата, которая в табл. 2 сопоставлена с экспериментально найденными коэффициентами распределения различных веществ, не изменяющихся в присутствии кислот Бренстеда.

Как видно из табл. 2, имеется приблизительное соответствие между величинами эффективности ионита и коэффициента распределения индифферентного вещества с тем же числом углеродных атомов, что и эфир, гидролиз которого изучается. Аналогичные соотношения наблюдались в реакциях гидролиза эфиров, катализируемых макропористыми ионитами ⁸⁴. Как показано в ⁸⁴, величина коэффициента распределения для спиртов и кетонов почти не зависит от общей пористости, но быстро уменьшается с увеличением содержания дивинилбензола в катионите. Данные о влиянии степени сшивки на коэффициент распределения бутанола-1 и

ТАБЛИЦА 2

Эффективности катионитов как катализаторов гидролиза метилацетата (q) и этилацетата (q') при 20° С и их сравнение с коэффициентами распределения λ между ионитами и 2%-ными растворами некоторых органических веществ⁸³

Ионит	q	q'	(C_2H_5OH)	(CH_3COOH)	(C_2H_5OH)	$(n-C_3H_7OH)$	$(n-C_4H_9OH)$
Вофатит	1,90	2,12	5,0	2,2	1,9	2,0	2,5
Вофатит Р	2,44	3,17	19,6	4,3	2,2	2,2	3,0
Вофатит KPS×8	1,31	1,48	3,3	1,2	1,5	1,5	1,3

бензойной кислоты между их смесями и гелевым катионитом Дауэкс-50W имеются в работе⁸⁵.

В связи с работами по использованию парофазных процессов возникает необходимость измерения сорбции паров ионитами. Эта задача решается с применением классической сорбционной техники, основанной на использовании весов Мак-Бена⁸⁶, и ее модификаций⁸⁰. Применительно к макропористым ионитам эти методы дают суммарное поглощение за счет адсорбции и капиллярной конденсации в мезопорах, макропоры при этом не заполняются.

В контакте с несольватирующими органическими жидкостями, напротив, происходит полное заполнение открытых пор любых размеров, что один из авторов обзора и Горбунов использовали для определения общей пористости макропористых ионитов⁸⁷. Для этого 200—300 мг ионита, обезвоженного при 120° в течение восьми часов, заливали в сухих пробирках растворителями, не содержащими воды. В течение двух часов поры заполнялись полностью, после чего пробы количественно переносили в сухие взвешенные полиэтиленовые пробирки с отверстиями в донной части, закрывали их крышечкой и центрифугировали: при использовании *n*-гептана и изооктана — в течение 1 минуты при 130 g, в случае других, более вязких и менее летучих жидкостей, например, *n*-декана, — 5 минут при 1200 g. Затем пробирки взвешивали, делили прирост массы на плотность соответствующей жидкости при температуре опыта и на исходную навеску сухого ионита, рассчитывая величину общей пористости в см³/г сорбента. Описанный метод дает более простое экспериментальное решение задачи определения пористости и более точные результаты, чем обычно применяемые для этой цели дензиметрические методы⁸⁸. Как было указано выше, общая пористость — важная характеристика каталитических свойств макропористых ионитов, и потому она должна обязательно определяться в кинетических исследованиях.

Реакции на ионитовых катализаторах выполняют в стеклянных или металлических ампулах (см.⁴⁴, стр. 81—82), в реакторах с механическим⁸⁹ или пневматическим⁹⁰ перемешиванием и в различных колонках, через которые пропускают поток исследуемых жидкостей. С целью ускорения реакций и смещения равновесия прибегают к удалению одного из продуктов взаимодействия, обычно воды, отделяя ее азеотроп с подходящим компонентом реакционной смеси⁸⁹ или специально добавляемым индифферентным растворителем⁹¹, например толуолом. Сконденсировавшаяся реакционная смесь разделяется в ловушке Дина — Старка, причем органический слой снова возвращается в реактор. Если же продукты должны отделяться друг от друга ректификацией, то химическую реакцию проводят в аппарате типа ректификационной колонки, которую сверху и снизу заполняют стеклянной насадкой, а в промежутке помеща-

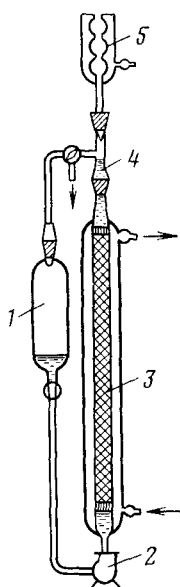


Рис. 1

Рис. 1. Установка для проведения каталитического процесса³²: 1 — сборник, 2 — дозирующий микронасос, 3 — каталитическая колонна, 4 — насадка, 5 — обратный холодильник

Рис. 2. Реактор с циркуляцией³⁵: 1 — поляриметр, 2 — термостат, 3 — контрольные приборы, 4 — нагреватель, 5 — насос, 6 — стеклянные бусинки или слабоосновной анионит, 7 — катализатор, 8 — стеклянные бусинки или слабоокислый катионит

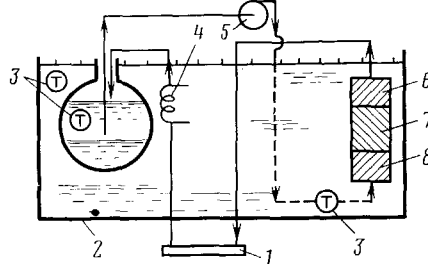


Рис. 2

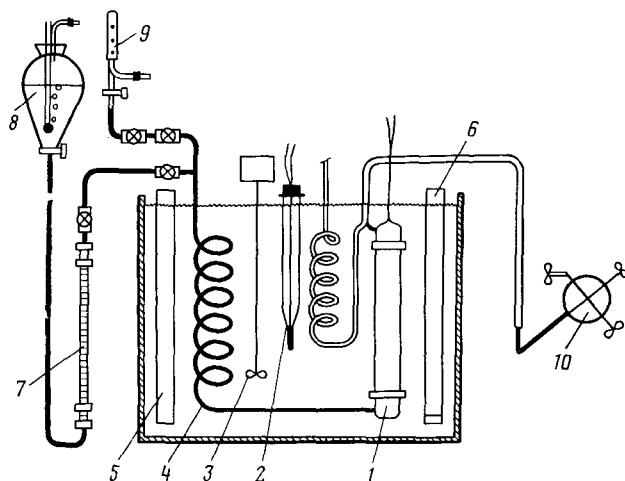


Рис. 3. Установка с трубчатым реактором⁹⁴: 1 — реактор, 2 — терморегулятор, 3 — мешалка, 4 — испаритель, 5, 6 — нагреватели, 7 — ротаметр, 8 — резервуар, 9 — бюретка, 10 — газоотборный вентиль

ют ионит. Чеботаев с сотр.⁹² успешно провели на аппарате этого типа гидролиз бутилбутирата, применив в качестве катализатора сульфокатионит, совмещенный с термопластичным материалом и сформованный в виде колец Рашига. Некоторые авторы⁹³ для улучшения теплопередачи рекомендуют вводить в колонку смесь ионита со стеклянными шариками.

Все упомянутые реакторы пригодны для исследования кинетики, если в системе созданы условия протекания реакции в кинетической области, что достигается интенсивным перемешиванием или быстрой циркуляцией реагирующих веществ с целью элиминирования влияния транспорта или

пленочной диффузии. Естественно, такие измерения осуществляются при строгом термостатировании реакционного объема с контролем температуры в самом реакторе.

Не вдаваясь в описание подробностей, приведем на рис. 1—4 несколько наиболее интересных схем установок, использованных для изучения кинетики жидкофазных^{32, 35} и паровых^{70, 94} реакций. В схеме рис. 2 предусмотрена возможность непрерывного наблюдения за кинетикой реакции поляриметрическим, в схеме рис. 3 — хроматографическим методом. На схеме рис. 4 изображен проточный реактор с мембраной в ка-

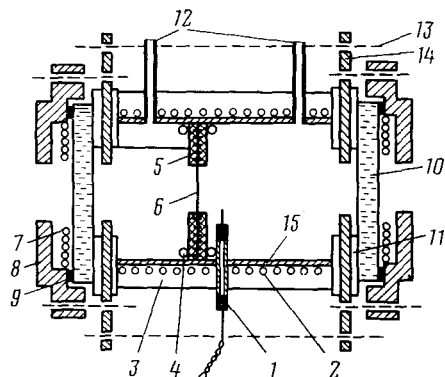


Рис. 4. Проточная кювета для исследования дегидратации⁷⁰: 1 — термopа, 2 — нагреватель, 3 — изоляция, 4 — пружина, 5 — тефлоновая оправа мембраны, 6 — каталитическая мембрана, 7 — нагреватель окошка, 8 — латунные хомуты окошка, 9 — бумажная прокладка, 10 — окошко из NaCl, 11 — уплотнение из силиконовой резины, 12 — трубки для входа и выхода раствора, 13 — крепежные болты, 14 — пластины из нержавеющей стали, 15 — корпус из нержавеющей стали

честве катализатора, в котором совмещены функции ячейки для снятия ИК-спектров. Схема реактора, рассчитанного на одновременное изучение кинетики реакции и сорбции паров превращающегося вещества катализатором (по удлинению кварцевой спирали) описана в работе⁹⁵.

Результаты изучения кинетики различных реакций будут рассмотрены в следующем разделе.

III. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ИОНТАМИ

На протяжении рассматриваемого периода изучение кинетики реакций катализа ионитами по сравнению с другими направлениями развивалось опережающими темпами. Полученный обширный экспериментальный материал подтвердил правильность общей трактовки реакций на ионитах, в которых авторы работ^{11, 82} усматривали черты и гомогенного, и гетерогенного катализа.

Реакции, протекающие во всем объеме зерна набухшего ионита, правомерно рассматривать как гомофазные, поскольку между реакционной массой и самим катализатором нет границы раздела. Кинетика таких реакций (а иногда и природа образующихся продуктов) зависит от состава реакционной массы в порах катализатора, который в свою очередь определяется величиной коэффициента распределения каждого компонента между ионитом и внешним раствором (см. стр. 504—505 в обзоре² и уравнение (3) в настоящей статье).

Коэффициент распределения важно найти в широкой области концентраций реагирующих веществ, если изотермы сорбции каждого из них имеют различные аналитические выражения. Для одних веществ они могут описываться уравнением Ленгмюра, для других — Фрейндлиха, третьи же дают более сложные седловидные кривые⁹⁶. В таких случаях усиление поглощения ионитом одного вещества оказывает влияние на величину сорбции других компонентов реакционной смеси, что в свою очередь влияет на скорость реакции.

Плодотворность совместного изучения сорбции компонентов реакции ионитами и кинетики катализируемого превращения ярко показана в работах ^{97, 98}. Согласно данным Рейхсфельда и сотр. ⁹⁷, эффективные константы скорости переэтерификации этилакрилата бутиловым спиртом на различных катионитах отлично коррелируют с величинами сорбции бутанола из реальных реакционных смесей. Скорость этой (и обратной) реакции зависит от концентрации промежуточного комплекса RON_2^+ , образующегося в результате взаимодействия молекул спирта с противоионами катионита. Конечно, такой корреляции нет, если промежуточный комплекс, образуемый данным компонентом реакции (например, этилацетатом в работе ⁹⁷), не является реакционноспособным.

По сорбируемости ионитом того компонента, который образует реакционноспособный комплекс, и экспериментально найденным значениям эффективных констант скорости $k_{\text{эфф}}$ можно найти истинные константы скорости $k_{\text{ист}}$, пользуясь соотношением:

$$k_{\text{эфф}} = k_{\text{ист}} (\alpha_i^{\text{pc}} - \alpha_i^0), \quad (4)$$

в котором α_i^{pc} — сорбируемость этого компонента, вычисленная как отношение числа молей этого вещества в фазе катализатора к общему его количеству в молях, а α_i^0 — сорбируемость того же компонента в неактивной форме, определяемая экстраполяцией линейной функции $k_{\text{эфф}} = f(\alpha_i^{\text{pc}})$ к оси абсцисс. В отличие от величины $k_{\text{эфф}}$, закономерно и значительно увеличивающейся с сорбируемостью компонента, образующего реакционноспособный комплекс, $k_{\text{ист}}$ меняется незначительно. От сорбируемости обоих компонентов реакции переэтерификации зависит величина константы равновесия; ее нетрудно рассчитать с помощью уравнения, приведенного в работе ⁹⁸.

Отличие состава реакционной массы в фазе ионита и в растворе является важной специфической чертой катализа ионитами по сравнению с гомогенным кислотно-основным катализом.

Вторая особенность катализа ионитами, приближающая его к гетерогенному катализу, состоит в том, что кинетика реакций нередко определяется адсорбционными процессами. В таких случаях скорость реакции будет зависеть от вероятности попадания молекул реагентов на фиксированные активные центры. С увеличением концентрации сорбирующегося реагента она сначала возрастает, но достигает предела, как только все активные центры будут заполнены. Такое положение установлено, например, при исследовании кинетики пропилирования бензола в среде *n*-гептана на Амберлисте-15; результаты представлены на рис. 5 в виде графика зависимости скорости реакции от концентрации реагентов. Видно, что поведение пропилена описывается моделью идеального адсорбированного слоя Лэнгмюра — Гиншельвуда. Лимитирующей стадией реакции является электрофильное взаимодействие хемосорбированного пропилена с бензолом, проникшим наряду с *n*-гептаном в фазу ионита. Поскольку изменения концентрации бензола во внутреннем и внешнем растворах симбатны друг другу, с увеличением концентрации раствора скорость реакции непрерывно возрастает. Нелинейный характер кривой зависимости скорости реакции от концентрации бензола ²⁹ свидетельствует об ингибировании реакции *n*-гептаном, который конкурирует с ароматическим углеводородом при набухании матрицы смолы.

Модель Лэнгмюра — Гиншельвуда выдержала испытание при исследовании многих других реакций катализа ионитами, например, этерификации ⁹⁹, переэтерификации ¹⁰⁰ и дегидратации ^{101–104}. Авторы цитированных работ предложили учитывать конкуренцию исходных веществ и про-

дуктов реакции за активные центры, вводя в кинетические уравнения константу равновесия адсорбции. Например, кинетика паровозной дегидратации метанола и этанола¹⁰¹, при которой реагируют две молекулы, сорбированные соседними активными центрами, описывается уравнением

$$r = \frac{k \cdot K_A^2 p_A^2}{(1 + K_A p_A + K_E p_E + K_W p_W)^2}, \quad (5)$$

где k — константа скорости реакции, $\text{моль/мин} \cdot \text{мг-экв}$; K — константа равновесия адсорбции, атм^{-1} ; p — парциальное давление компонентов; r — скорость реакции в $\text{моль/мин} \cdot \text{мг-экв}$, отнесенная к спирту; индексы

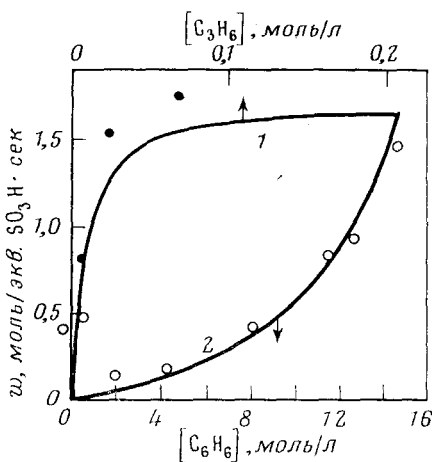


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости реакции алкилирования бензола пропиленом от концентрации компонентов: 1 — раствор пропилена в бензоле, 2 — смесь бензола с n -гептаном, насыщенная пропиленом

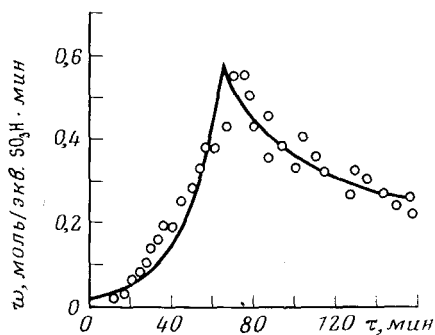


Рис. 6

Рис. 6. Кинетические кривые дегидратации трет-бутилового спирта

А, Е и W относятся соответственно к спирту, эфиру и воде. При решении уравнений этого типа применительно к жидкофазным реакциям рекомендуется¹⁰³ вместо концентраций реагентов использовать их активности в конденсированной фазе.

То обстоятельство, что модель Лэнгмюра — Гиншельвуда удалось применить к описанию ряда реакций, послужило поводом для рассмотрения ионитов как почти идеальных катализаторов с практически равноценными активными центрами. Впрочем, в литературе неоднократно высказывались и другие идеи, авторы которых рассматривали неоднородность активных групп в стерическом¹⁰⁵, общехимическом¹⁰⁶ и каталитическом¹⁰⁷ понимании этого слова. На наш взгляд, такая точка зрения более точно соответствует современному состоянию знаний о структуре ионитов¹⁰⁷ и данным прямого эксперимента, в котором титрованием Амберлиста-15 в Н-форме раствором n -бутиламина в циклогексане с применением индикаторов Гамметта была однозначно доказана неравноценность активных групп¹⁰⁸.

С неоднородностью активных центров может быть связана третья особенность катализа ионитами, сближающая иониты с неионогенными твердыми катализаторами газо- или жидкофазных процессов.

Возможной причиной неоднородности может быть также различие состояния гидратации активных групп в объеме каждого зерна ионита. Этот вид неоднородности, обусловленный кинетикой протекания изучаемой реакции, учел Хис³³ в предложенной им модели сокращающегося ядра («*sprinkling core*»), которая применена для объяснения изменения во времени эффективности полистирольных катионитов с 8—12% ДВБ как катализаторов дегидратации *трет*-бутилового спирта. Безводный спирт не вызывает набухания катализатора, и потому реакция, начинающаяся лишь на поверхностных активных центрах, протекает очень медленно (рис. 6). Вода, образующаяся на начальной стадии реакции, частично переходит в жидкую фазу, частично же связывается сульфогруппами водородными связями, вызывая набухание. Это облегчает перенос спирта внутрь гранулы и приводит к ускорению реакции. По ходу реакции граница между гидратированной и негидратированной зонами зерна смещается внутрь, и когда гранула сольватируется полностью, дальнейшее поглощение воды приведет к такому ее связыванию активными группами, которое уменьшит активность катализатора, а следовательно, и скорость реакции. Длительность индукционного периода (см. левую ветвь рис. 6) значительно увеличивается с понижением температуры и с увеличением размеров зерен ионита, что связано с влиянием диффузионных затруднений на кинетику рассматриваемой реакции.

Роль диффузионных затруднений, которые представляют четвертую особенность катализа ионитами, проявляется тем сильнее, чем крупнее молекулы реагентов и чем больше степень сшивки непрерывно-гелевого ионообменного полимера^{33, 109—111}. Поэтому различные авторы применяли для кинетического описания каталитических реакций на ионитах теорию внутри- и внешнедиффузионного лимитирования Бойда (см.¹¹, стр. 27—30¹¹¹) и модель одновременной диффузии и химического превращения, предложенную Уилером и Тиле^{33, 35, 112—114}. Следует отметить, что теория Бойда предложена для ионообменных, а модель Уилера — Тиле — для газофазных реакций на поверхности твердых катализаторов. Тем не менее математический аппарат обеих концепций успешно применяется при исследовании реакций катализа на ионитах, независимо от фазового состояния реагентов.

Одним из важных признаков внутридиффузионного лимитирования являются низкие значения энергии активации, обычно не превышающие 10 ккал/моль. Так, энергия активации реакции гидрогенизации аллилового спирта равна 3,4 ккал/моль⁷⁴, а для реакции алкилирования фенола тримером пропилена¹¹⁵ она составляет 9,4 ккал/моль. Столь низкие значения энергии активации при наличии диффузионных затруднений отнюдь не указывают на большую активность катализатора: такие реакции протекают с умеренной скоростью. В качестве меры активности ионита-катализатора более общее значение имеет произведение энергии активации на константу скорости соответствующей химической реакции, которое авторы работы⁵⁶ называли «мощностью активации» (*aktivierungsleistung*); для мономолекулярных превращений эта величина выражается в ккал/сек·М. По нашему мнению, роль критерия активности катализатора может также играть произведение энергии активации на предэкспоненциальный множитель.

Пользуясь математическим аппаратом теории абсолютных скоростей реакции, некоторые авторы^{85, 116} рассчитывают по энергиям активации и константам скорости значения энтропии активации. Как показано в цитированных работах, эта величина закономерно изменяется в зависимости от степени сшивки ионита и коэффициента распределения реагирующих веществ между твердой и жидкой фазами.

В качестве непосредственной характеристики кинетики реакции чаще всего употребляются константы скорости в их традиционном выражении или же удельные значения, отнесенные к 1 мг-экв активных групп ионита. В тех же случаях, когда под влиянием блокирования активных групп или изменения состояния их сольватации константы скорости не сохраняют постоянного значения на всем протяжении реакции, кинетику описывают с помощью графиков зависимости процента конверсии от времени или же обычных кинетических кривых.

Влияние различных факторов на кинетику реакций, катализируемых ионитами, подробно рассмотрено в монографии ⁴⁴, стр. 37—62, и поэтому здесь мы коснемся лишь отдельных аспектов этого вопроса.

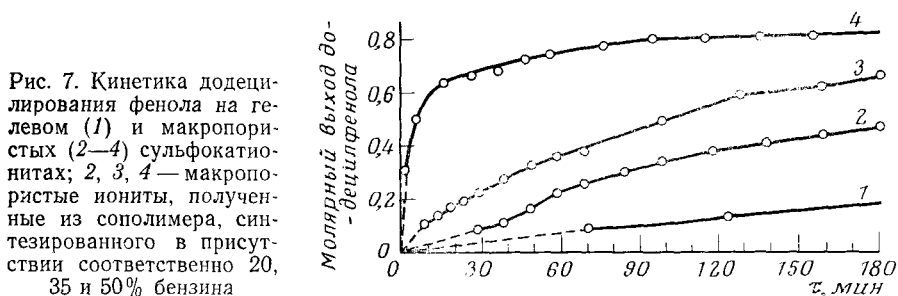
В числе важнейших факторов, от которых зависит кинетика реакций, обычно рассматривается природа ионита в широком понимании этого слова, включающем химическое строение матрицы, содержание сшивающего агента, степень (или константу) электролитической диссоциации активных групп, характер противоионов. Для катионитов каталитическая активность коррелирует с их протонодонорной способностью. Например, слабокислотные карбоксильные катиониты практически не катализируют реакцию Принса между формальдегидом и стиролом, а в присутствии сульфокатионитов она идет ³⁷. Сравнительные данные о скоростях реакций дегидратации диметилфенилкарбинола и переэтерификации этилацетата метанолом на сульфо- и фосфорнокислых катионитах опубликованы в работах ^{402, 447}, в которых показано значительное преимущество катализаторов с сильнокислотными активными группами. Активности ионитов с однотипными активными группами могут сильно отличаться при разном строении матрицы. Например, в реакции дегидратации диметилфенилкарбинола катионит КУ-2 уступает по активности сульфированному сополимеру стирола и бутадиена ⁴⁴⁷. Напротив, конденсация фенола с ацетоном в водно-спиртовых средах ⁴⁴⁸ и окисление метилэтилфенилкарбинола перекисью водорода в гидроперекись ⁴⁴⁹ проходят на катионите КУ-2 с гораздо большей скоростью, чем на сульфофенолформальдегидных смолах с их плотной структурой пространственной сетки.

Вопрос о влиянии степени сшивки на кинетику реакций нельзя рассматривать в отрыве от размера молекул исходных реагентов и продуктов реакции, а иногда и от степени набухания катализатора, от которой зависит объемная концентрация активных групп. Если один из компонентов реакционной смеси имеет молекулы крупных размеров, соизмеримых с диаметром микропор ионита, то с увеличением содержания кросс-агента в матрице скорость реакции обычно уменьшается. Такие соотношения установлены на примере этерификации 1-бутанола бензойной кислотой ⁸⁵, амилового спирта — валериановой кислотой, изоамилового спирта — изо-валериановой кислотой ⁵² и пропиленгликоля — стеариновой кислотой ⁴⁶, причем увеличение степени сшивки особенно сильно влияет на скорость реакции образования эфиров изостроения ⁵². В некоторых случаях даже катиониты со средним содержанием ДВБ (8%) не катализируют реакцию, а при меньшей степени сшивки она идет; такой пример описан в работе ⁵⁰, посвященной исследованию конденсации фенола с ацетоном.

Если же размер молекул компонентов реакции меньше размера микропор ионитов, то увеличение степени сшивки не ведет к усилению диффузионных торможений или стерических препятствий образованию активного комплекса. Тогда в роли фактора, обеспечивающего ускорение реакции с увеличением степени сшивки, может выступать соответствующее возрастание концентрации активных групп или же уменьшение числа гидратации противоионов ⁴²⁰, которые благодаря этому становятся более доступными для молекул реагентов. Такие соотношения наблюдались

в работах по кинетике разложения муравьиной кислоты⁷⁸ и дегидратации *трет*-бутилового спирта¹²¹. Следует, однако, отметить, что автор работы³³, исследовавший большой ассортимент катализаторов той же реакции дегидратации, указал на немонокотность изменения скорости с величиной степени сшивки: самым активным оказался катионит, содержащий 8% ДВБ.

При парофазной дегидратации изопропилового спирта на гомогенных сульфокатионитовых мембранах соотношение скоростей реакции зависит от парциального давления пара этого вещества, разбавлявшегося азотом. При $p < 0,2$ атм мембрана с 5% ДВБ в несколько раз превосходила по эффективности аналогичный катализатор с 2% кросс-агента, но



при $p \sim 0,4$ атм скорости реакции почти выравнивались. В работе⁷⁰ эти различия объясняются изменением механизма реакции, но нам представляется более правдоподобной их взаимосвязь с состоянием сольватации активных групп.

Макропористые катиониты даже при высоком содержании кросс-агента проявляют такую же, а иногда и более высокую каталитическую активность^{33, 52, 56}, что и слабосшитые ионообменные полимеры, но значительно превосходят последние по механической прочности и осмотической стабильности. На рис. 7 представлены результаты сравнительного изучения эффективности катионитов с 8% ДВБ и различной пористостью как катализаторов додецилирования фенола⁵⁶. Пористость исследованных катионитов регулировали введением на стадии сополимеризации стирола с дивинилбензолом 20, 35 и 50% бензина, игравшего роль индифферентного растворителя. Кинетика алкилирования в присутствии этих катализаторов представлена кривыми 2, 3 и 4 рис. 7 соответственно. Как видно из приведенных графиков, активность макропористых ионитов снижается при уменьшении добавки индифферентного растворителя, так как в том же направлении изменяется пористость катализаторов. В соответствии с общей закономерностью непрерывно-гелевый катионит (кривая 1 на рис. 7) наименее эффективен.

На скорость каталитических реакций, естественно, влияет количество введенного ионита, но существующие здесь зависимости не подчиняются общей закономерности. Для многих реакций (по-видимому, из числа лимитируемых актом химического взаимодействия), например, для переэтерификации этилакрилата¹²², гидросилилирования непредельных углеводов⁴⁸ или алкилирования фенола бензиловым спиртом¹²³, установлена линейная зависимость между константами скорости и количеством катализатора. Для этерификации бензойной кислоты метанолом¹²⁴, лимитируемой внутренней диффузией, установлена линейная зависимость между логарифмом константы скорости и количеством введенного катализатора. В альдольной конденсации кетонов с формальдегидом увеличение количества анионита от 15 до 30% не влияет на скорость реакции⁴⁹; этот факт объясняется тем, что оксикетоны образуются лишь

с участием небольшой части метиленового компонента — его енольной формы.

Поскольку иониты осуществляют свои каталитические функции посредством протвиононов, их природа оказывает решающее влияние на кинетику реакций. Как показано в работе ¹²¹, частичное замещение атомов водорода в сульфогруппах на атомы щелочных металлов ведет к снижению не только общих, но и удельных (т. е. отнесенных к 1 мг-экв протвиононов H^+) констант скорости реакции дегидратации трет-бутилового спирта. Относительное уменьшение скорости реакции в результате замещения H^+ на Na^+ , K^+ или Rb^+ одинаково, но в случае смешанной $H-Li$ -формы катионита этот эффект выражен слабее. Указанную аномалию объясняют тем, что литий в соответствии с законами ионообменного равновесия замещает меньшее количество протонов в самых активных группах, чем его электронные аналоги, или же участием протонов молекул воды, оставшихся в катионите после его высушивания ^{93, 121}. В результате исследования кинетики этерификации бензойной кислоты 1-бутанолом авторы работы ¹²⁵ констатировали, что по мере увеличения степени замещения ионов водорода в сульфокатионите на катионы щелочных или щелочноземельных металлов соотношение числовых значений коэффициентов распределения значительно изменяется, а это влияет на кинетику реакции в соответствии с уравнением (3).

Замещение протвиононов водорода может также снизить протонодонорную активность сульфогрупп и затруднить внедрение реагента в пространственную сетку полимера; этими эффектами авторы работы ²⁹ объясняют изменение скорости реакции пропилирования бензола на Амберлисте-15, согласно уравнению седьмого порядка в зависимости от доли протонированных атомов водорода по отношению к общему содержанию протвиононов. В превращениях с участием крупных молекул на зависимость константы скорости от степени замещения протвиононов водорода на другие катионы влияет величина модуля Тиле, определяемого радиусом зерна ионита и коэффициентом диффузии превращающегося вещества ¹¹². Различным значениям этого модуля в реакции инверсии сахарозы, скорость которой контролируется внутренней диффузией, соответствуют различные кинетические закономерности.

Случаи внутридиффузионного лимитирования превращений крупных, а при плотной структуре пространственной сетки катализатора — и средних по размерам молекул довольно широко распространены в катализе ионитами. Этого нельзя сказать о внешнедиффузионном лимитировании, так как увеличением скорости перемешивания реакционной смеси в статических условиях и скорости потока реагентов в динамических условиях нетрудно реализовать реакцию в кинетической области.

Сам по себе факт увеличения скорости реакции с уменьшением размера зерен катализатора еще не доказывает наличия диффузионных препятствий. Например, скорость этерификации этанола пропионовой кислотой ¹²⁶ увеличивалась с уменьшением размера зерен катализатора. Но, как оказалось, это было связано с неоднородностью использованного катионита, мелкие зерна которого имели более высокую обменную емкость, чем крупные. Неудивительно поэтому, что расчет удельных констант скорости, относящихся к 1 мг-экв активных групп катализатора, дал для трех различных фракций одинаковые числовые значения, свидетельствующие о лимитировании кинетики реакции самим актом химического взаимодействия.

Надежным критерием наличия диффузионных препятствий является обратно пропорциональная зависимость скорости реакции от квадрата радиуса зерна в случае внутридиффузионного и от первой степени радиу-

са — в случае внешнедиффузионного лимитирования. Однако нередко проверка этих простых соотношений затрудняется изменением размера гранул или их физического состояния в процессе самой реакции. Так, при исследовании кинетики этерификации стеариновой кислоты пропиленгликолем¹²⁷ первоначально был установлен неожиданный факт возрастания скорости реакции с увеличением размера зерен катионита КУ-2. Как оказалось, эта аномалия обусловлена присутствием в крупнозернистой фракции большого числа скоплений из мелких частиц, которые в реакционной смеси приобретают самостоятельность и действуют там соответственно их истинному размеру. Если же агрегаты зерен катионита измельчить, произвести рассев и снова и высушить, то наблюдается нормальная зависимость между размером зерен катализатора и скоростью реакции, соответствующая внутридиффузионному лимитированию.

Скорость реакции образования изобутилена из *трет*-бутилового спирта до завершения гидратации зерен катализатора катионита Дауэкс-50 W образующейся водой тем больше, чем меньше размеры зерен, но по мере протекания дегидратации эти различия сглаживаются, т. е. диффузионное лимитирование сменяется химическим. Все сказанное еще раз подчеркивает важность учета и точного описания физического состояния используемых ионитов-катализаторов.

Результаты одной из корректно проведенных серий экспериментов приведены в табл. 3, в которой показано влияние размера зерен катионита, способа его высушивания и некоторых других факторов на кинетику этерификации салициловой кислоты метанолом⁸⁰; аналогичные данные для реакции инверсии сахарозы опубликованы в работе⁷⁹.

ТАБЛИЦА 3

Скорость реакции этерификации салициловой кислоты (ω , г/час · г катионита) метанолом (М) на катионите Цеокارب-225⁸⁰

Размер зерен, мм	—0,5±0,25					—0,8±0,63	
Об. % H ₂ O в смеси с М ω	2 ^а 13,39	2 13,31	2 ^б 13,36	0 16,81	0 ^в 34,09	2 10,66	0 12,66

Примечание. Количество катионита в случаях а и б равно 10 и 40 г соответственно, в остальных случаях — 20 г; весовое соотношение салициловая кислота: катионит для а и б равно 6,90 и 1,73, в остальных случаях — 3,45; катионит обычно высушивали в термостате, и только в опыте в — в вакууме.

Как следует из данных табл. 3, уменьшение размера зерен, исключение воды из реакционной смеси и (особенно) более глубокое высушивание катионита в вакууме ведет к повышению его каталитической активности. Остановимся более подробно на двух последних факторах.

Увеличение активности катионита-катализатора по мере углубления высушивания путем повышения температуры установлено также при исследовании кинетики изомеризации бутена-1 на Na—Fe-форме Амберлиста-15⁴³. Наблюдаемые эффекты весьма ощутимы и проявляются в почти двукратном повышении константы скорости реакции при увеличении температуры сушки ионита от 75 до 150°С. В данной реакции они обусловлены более полным удалением воды, блокирующей ионы металлов в катионите, которые действуют как сравнительно сильные кислоты Льюиса. Обезвоживание катионита в H-форме в рассмотренной выше реакции этерификации (табл. 3) ведет к разрыву водородных связей и повышает протонодонорную активность сульфогрупп при образовании промежуточных комплексов.

Однако известны и такие случаи, когда глубокое высушивание приводит к утрате катионитом его способности катализировать реакцию¹²⁸. Всегда следует помнить о возможном влиянии воды на кинетику изучаемой реакции, и потому строго контролировать условия сушки ионитов, следя за изменениями гранул (измельчение, образование трещин); без этого нельзя рассчитывать на получение воспроизводимых данных о скорости изучаемого процесса.

Большое значение имеет также степень чистоты используемых реагентов и растворителей: как показано при исследовании кинетики реакций дегидратации третичного бутилового спирта^{33, 101}, конденсации фенола с ацетоном⁵⁰ и этерификации *n*-бутилового спирта уксусной кислотой¹²⁹, примеси акцепторов протонов (воды, спиртов) значительно снижают каталитическую активность катионитов в Н-форме. Примеси веществ с протонодонорной активностью должны влиять в том же направлении на кинетику реакций, протекающих через анионные промежуточные комплексы; в обоих случаях механизм действия ингредиентов сводится к блокированию активных центров катализаторов.

Влияние индифферентных растворителей на кинетику реакций, катализируемых ионитами, несмотря на большое значение этого вопроса, исследовано очень слабо. Однако ясно, что наряду с простым изменением скорости основного процесса (как при этерификации бензойной кислоты *n*-бутанолом⁸⁹), добавки растворителей могут повлиять на природу образующихся продуктов (как замечено на примере реакции Принса³⁷), или замедлить параллельные превращения (как в случае гидратации изопрена¹³⁰). При этерификации бензойной кислоты 1-бутанолом в среде *n*-гептана, бензола и толуола⁸⁹, логарифм константы скорости реакции является линейной функцией обратного значения диэлектрической постоянной. Однако следует отметить, что экспериментальные точки имеют большой статистический разброс, который, возможно, обусловлен погрешностями в оценке коэффициентов распределения, использовавшихся для кинетических расчетов по уравнению (3). О влиянии распределения компонентов реакционной смеси на кинетику перэтерификации этилакрилата 1-бутанолом на катионите КУ-2 можно судить по данным работы советских исследователей¹³¹, установивших антибатную связь между константами скорости и сорбируемостью растворителей, электроотрицательные атомы которых соединяются водородной связью с сульфогруппами катализатора, вследствие чего снижается его активность. Наряду с этим возможна сольватация промежуточного катионного комплекса, также влияющая на кинетику исследуемой реакции.

Скорость каталитических реакций на ионитах зависит также от размера молекул растворителя и превращающихся веществ, во многом определяющего набухаемость катализатора и возможность использования всех реакционных центров в объеме его гранул¹⁰⁹. Наиболее четко соответствующие закономерности проявляются при исследовании гомологов, для которых установлено снижение константы скорости с увеличением размера молекул реагентов в реакциях гидролиза эфиров³⁶ и окисления алифатических кислот перекисью водорода¹⁴ на катионитовых катализаторах. На примере последней реакции и этерификации в присутствии катионита КУ-2 показано, что молекулы нормального строения реагируют быстрее изомеров, так как они легче проникают внутрь зерен катализатора. Конечно, помимо стерических факторов на реакционную способность веществ влияют и индукционные факторы¹³², причем последним для молекул *n*-строения с радикалом не больше C₅ (на основании хорошего соответствия экспериментальных данных известному корреляционному уравнению) отводится главенствующая роль. Для кислот *изо*-строения

корреляция ослабляется в связи с возрастанием роли стерического фактора; те же тенденции должны наблюдаться с увеличением размера молекул. Для дифференцированной оценки рассматриваемых факторов желательно не ограничиваться применением методов корреляционного анализа, но дополнять их измерениями эффективности ионитов по Гамметту⁴ и коэффициентов распределения реагентов между твердой фазой и внешним раствором. Полезность такого комплексного подхода не вызывает сомнения.

Кинетика реакций в потоке реагентов через слой ионитов, помимо выше перечисленных факторов, зависит от его скорости. Для кинетического описания таких реакций обычно применяют основное уравнение, выведенное для реакторов идеального вытеснения¹³³. В интегральной форме кинетические уравнения имеют вид:

$$k_I \tau = \ln(1 - x), \quad (6)$$

$$k_{II} \tau = \frac{2,3\gamma}{\rho n_0 (\gamma - 1)} \lg \frac{1 - x}{1 - \gamma x}, \quad (7)$$

где x — величина конверсии в долевым выражении, k_I и k_{II} — константы скорости реакций 1-го и 2-го порядка соответственно, τ — время контакта, γ — молярное отношение реагентов в реакции 2-го порядка, ρ — плотность реакционной массы, n_0 — начальное число молей одного из участников реакции 2-го порядка. Уравнение (6) достаточно точно описывает кинетику инверсии сахарозы¹¹², уравнение (7) — кинетику алкилирования фенола высшими олефинами¹³⁴ на сульфокатионитах со стиролди-винилбензолной матрицей.

IV. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРИМЕНЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ ИОНИТОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Реакции гидролиза

В присутствии сульфо-, а в отдельных случаях — фосфорнокислых катионитов осуществлен гидролиз эфиров алифатических кислот и спиртов^{36, 83, 84, 92}, сахарозы^{83, 112, 135, 136}, ацеталей^{136, 137}, ϵ -капролактона¹³⁸ и некоторых нуклеозидов пурина⁶⁶. Карбоксильные катиониты проявили себя как высокоспецифичные катализаторы гидролиза инсулина¹³⁹, причем изменение длины молекулы кросс-агента влияло на направленность действия этих катализаторов. Кинетике гидролиза эфиров алифатических кислот и алифатических или ароматических спиртов на катионитах посвящены работы^{36, 83, 84}, сахарозы — статья¹³⁶, причем в последней приведены значения констант скорости инверсии и коэффициенты диффузии субстрата в сульфифенолформальдегидную мембрану, использованную в качестве катализатора.

Сильноосновные аниониты оказались эффективными катализаторами гидролиза нитрилов акриловой¹⁴⁰ и никотиновой¹⁴¹ кислот. В¹⁴¹ никотинамид гидролизировался в никотиновую кислоту, которая сорбировалась катализатором, вызывая его дезактивацию. Из акрилонитрила вместо акриламида, являющегося продуктом реакции гидролиза в присутствии катионитов, получен β -цианэтоксид- β -пропиламид, образующийся через этиленциангидрин.

Для промышленного использования представляется наиболее перспективным каталитический гидролиз эфиров в присутствии сульфокатионитов; эта реакция практически не сопровождается побочными превращениями.

2. Реакции гидратации

Работы по применению ионитов как катализаторов гидратации весьма многочисленны. Они посвящены гидратации окиси α -бутилена¹⁴², олефинов (пропилена¹⁴³, изобутилена¹⁴⁴) и изопрена¹³⁰ на сульфокатионитах и преследуют в основном препаративные цели. Для улучшения условий контакта олефинов с водой и катализирующим гидратацию сульфокатионитом КУ-1 Чаплиц¹⁴⁵ и сотрудники рекомендуют проводить реакцию в присутствии добавок индифферентного растворителя. Реакциям гидратации непредельных углеводородов сопутствует их полимеризация, усиливающаяся с повышением концентрации мономеров в смеси. В присутствии карбоксильного катионита Амберлит IRC-84 осуществлена гидратация акролеина в гидракриловый альдегид¹⁴⁶. Гидратация изобутилена используется в промышленности как метод селективного извлечения этого олефина⁴³ из бутан-бутиленовых фракций крекинга.

3. Реакции дегидратации

Дегидратация первичных^{77, 93, 94, 101}, вторичных^{69, 70, 147, 148}, третичных^{33, 103, 121, 149} и двухатомных⁶¹ спиртов успешно осуществлена на сульфокатионитах в сравнительно мягких условиях (как правило, при $t \leq 150^\circ\text{C}$), исключающих существенные потери емкости вследствие десульфирования. Первичные спирты дают при этом только простые эфиры, хотя в более жестких условиях наряду с ними могут образовываться олефины, третичные дают только олефины, а вторичные даже при 100°C дегидратируются в обоих направлениях¹⁴⁷. Как показано на примере изопропилового спирта, серная кислота при 100°C не катализирует его дегидратацию. Дегидратацию касторового масла на катионите КУ-2¹⁵⁰ удалось осуществить при $180\text{--}230^\circ\text{C}$. Хотя по сравнению с прежними работами (см.¹¹, стр. 122) режим проведения процесса значительно смягчен, все же следует отметить, что и в этих условиях нельзя рассчитывать на длительное использование катионита из-за его десульфирования. Более устойчивые солевые формы с противоионами щелочных металлов не катализируют дегидратацию⁹³, а Амберлит-15, насыщенный ионами алюминия, оказался каталитически активным¹⁴⁸.

Наряду с часто сосуществующими параллельными реакциями дегидратации спиртов до простых эфиров и олефинов может происходить полимеризация непредельных углеводородов до олигомеров^{69, 117}. Сама дегидратация может играть роль побочной реакции при этерификации двухатомных спиртов. При этом из пропиленгликоля образуется циклический ацеталь¹⁵¹, а не изомерный ему 2,4-диметилдиоксан, как предполагалось ранее.

Практически важная дегидратация этанола может быть проведена при отсутствии параллельных реакций и значительном смещении равновесия (которое изучено в работе⁹⁵) в правую сторону. Дегидратация диметилфенилкарбинола считается необратимой¹¹⁷. Кинетическое описание этих реакций дано в работах^{33, 70, 93, 95, 121}, их механизм рассмотрен в^{69, 93, 121}. Для промышленного внедрения представляют интерес реакции дегидратации этанола до диэтилового эфира и трет-бутилового спирта до изобутилена.

4. Получение сложных эфиров

Наиболее эффективными и чаще всего применяемыми катализаторами реакций образования эфиров из различных соединений являются сульфокатиониты. Фосфорнокислые катиониты, даже макропористые,

применялись безуспешно¹²⁹. Замена растворимых кислот на сульфокатиониты в качестве катализаторов этерификации, помимо обычных преимуществ, иногда обеспечивает выигрыш времени¹⁵² или повышение выхода целевого продукта¹⁵³.

Основной метод получения эфиров — этерификация на сульфокатионитах, которая осуществляется взаимодействием между 1) одноатомными спиртами и: алифатическими карбоновыми^{26, 52, 126, 129, 153–155}, непредельными^{99, 109, 156}, галогенкарбоновыми¹⁵⁷; ароматическими кислотами^{80, 84, 116, 124}; 2) двухатомными спиртами и: алифатическими монокарбоновыми^{16, 127, 158, 159}, а также дикарбоновыми кислотами¹⁶⁰. В последнем случае достигается сополиконденсация диэтиленгликоля с различными двухосновными кислотами, причем для ускорения реакции и повышения молекулярной массы образующихся полиэфиров ее рекомендуется проводить в присутствии избытка спирта, в котором катионит-катализатор сильно набухает. Благоприятное влияние набухания катионита в спирте на скорость этерификации уксусной кислоты 1-бутанолом было показано в работе¹²⁹. Особого упоминания заслуживают успешно проведенные на катионитах синтезы эфиров с *трет*-радикалами и эфиров фосфористой кислоты в неводных средах^{153, 161}, а также этерификация 20%-ных водных растворов акриловой и метакриловой кислот¹⁶² метанолом в присутствии гидрохинона как ингибитора полимеризации.

Для ускорения этерификации и смещения равновесия реакции вправо ее нередко проводят в присутствии азеотропирующих растворителей, обычно алифатических или ароматических углеводородов^{110, 116}. В этом отпадает необходимость, если пользоваться перегерификацией¹⁰² или же вводить в реакцию со спиртами ангидриды¹⁶⁰, а с кислотами — олефины¹⁶³ или их оксиды¹⁶⁴.

В присутствии катионитов могут протекать различные побочные реакции: дегидратация спиртов, полимеризация образующихся олефинов, алкилирование растворителей и дегидратация эфиров. Кинетика реакций, не осложненных побочными процессами, рассмотрена в работах^{89, 100, 102, 124–126}, их механизм — в^{52, 128}.

Реакции взаимодействия между эпихлоргидринами и карбоновыми кислотами, приводящие к образованию эфиров монохлоргидрина¹⁶⁵ или полиэпоксидных эфирных смол (см.¹¹, стр. 132), идут через анионные промежуточные комплексы и потому ускоряются анионитами.

Для промышленного внедрения представляет интерес синтез бутилацетата и других эфиров на катионитах, а также этерификация водных растворов кислот как метод утилизации и обезвреживания отходов производства.

Непрерывный способ производства эфиров акриловой и метакриловой кислот на катионите Дауэкс-50W описан в патенте¹⁶⁶.

5. Реакции алкилирования

В качестве катализаторов алкилирования применяют исключительно сульфокатиониты. По сравнению с алюмосиликатами они обеспечивают значительное повышение выхода целевых продуктов⁶³. В отличие от серной кислоты они не вызывают образования сульфоэфиров и сульфонов¹⁶⁷, в меньшей мере осложнены побочными реакциями полимеризации олефинов и изомеризации¹⁶⁸, а также переалкилирования¹⁶⁷, обеспечивают преимущественное образование моноалкилфенолов (², стр. 518). Некоторые авторы из кинетических соображений предпочитают макропористые катиониты гелевым^{56, 63, 169}, однако следует иметь

в виду, что порами поглощается жидкость того же состава, что и во внешнем растворе, а это может привести к увеличению выхода диалкилфенолов. При прочих равных условиях природа продуктов алкилирования зависит от строения матрицы катионита^{58, 62, 63, 170} и температуры реакции⁶³.

Большинство работ посвящено алкилированию фенолов спиртами^{123, 170—174}, олефинами^{58, 59, 60, 62, 171, 175—177} и диенами (циклическими)^{168, 175, 178, 179}. Отдельные работы посвящены алкилированию β-нафтола олефинами и другими углеводородами¹⁸⁰, эфиров — олефинами^{169, 181, 182} и алкинами¹⁸³, ароматических аминов — спиртами¹⁸⁴ и бензола — пропиленом²⁹. Помимо перечисленных побочных реакций алкилирование может сопровождаться деалкилированием, изомеризацией алкилфенолов и алкилфениловых эфиров¹⁷¹, а также алкилирующих агентов¹⁷², циклизацией алкенилфенолов в кумараны¹⁷⁶. В общем потребление реагентов на побочные реакции тем больше, чем меньше реакционная способность алкилируемого вещества в основной реакции. Некоторые побочные процессы, например полимеризацию, удается свести к минимуму промотированием катионита-катализатора добавками серусодержащих соединений¹⁷¹.

В работах^{29, 123, 134, 185} приведены результаты изучения кинетики реакций алкилирования, а в¹⁸⁶ дано математическое описание процесса, позволяющее рассчитать степень превращения фенола и температуру в любой точке реактора. Механизм алкилирования рассмотрен в^{29, 63, 115, 123, 170, 171}.

Работы Исагульянца и Белова обеспечили широкое внедрение реакций алкилирования на катионитах в промышленность^{167, 171}. Алкилирование характеризуется высоким тепловым эффектом^{167, 167}, и потому процесс ведут в каскаде реакторов, снимая в холодильниках тепло реакции после каждой ступени. Принципиальная технологическая схема процесса алкилирования приведена в монографии¹⁶⁷.

6. Реакции полимеризации и изомеризации

В качестве катализаторов полимеризации альдегидов и непредельных углеводородов до олигомерных продуктов применяют сульфо-, а в случае веществ с высокой реакционной способностью — фосфорнокислые катиониты. Речь идет о полимеризации пропилена¹⁰⁸, α-метилстирола¹¹⁷, тримеризации ацетальдегида^{188, 189} и формальдегида¹⁹⁰, сополимеризации α-метилстирола с α-олефинами¹⁹¹. Полимеризация диметилциклосилоксанов осуществлена на макропористом сульфокатионите КУ-23³². Карбоксильный катионит, переведенный в надкислоту, использован в качестве инициатора полимеризации метилметакрилата и сополимеризации этого же эфира со стиролом¹⁹². В присутствии сильноосновных анионитов в СI-форме, полученных аминированием хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом различными третичными аминами, осуществлена полимеризация акриламида и изучена ее кинетика¹⁹³. Кинетическое описание других реакций полимеризации имеется в работах^{189, 192}.

В качестве катализаторов изомеризации углеводородов^{43, 108, 194, 195} и бекмановской перегруппировки циклогексаноноксима в капролактамы использованы сульфокатиониты, причем в последнем случае целевой продукт получен с наибольшим выходом в среде диметилсульфоксида¹⁹⁶. Кинетика изомеризации подробно рассмотрена в^{43, 108, 194}.

Реакции полимеризации и изомеризации иногда не сопровождаются образованием побочных продуктов¹⁸⁹, но часто они сопутствуют друг

другу или другим процессам. В результате таких осложнений иногда получается целый спектр продуктов¹⁹⁵, природа которых зависит от строения использованного катализатора. Механизм реакций полимеризации рассмотрен в^{189, 193}, изомеризации — в работах^{43, 194}.

В промышленность внедрена тримеризация ацетальдегида: перспективными в этом отношении представляются реакции полимеризации диметилциклосилоксанов и олефинов, входящих в состав промышленных фракций крекинга.

7. Реакции конденсации

В большинстве своем работы по применению ионитов в качестве катализаторов реакций конденсации имели целью препаративное получение тех или иных веществ. В присутствии сульфокатионитов осуществлены реакции конденсации 2-меркаптоэтанола с сероводородом¹⁹⁷; спиртов с фенолами^{23, 198}, с окисью мезитила^{57, 199}, с триоксаном²⁰⁰, с альдегидами⁶⁵; альдегидов с олефинами^{53, 201–203} (реакция Принса), с производными диоксана²⁰⁴ и с α -хлорметилстиролом²⁰⁵; фенола с ацетоном^{50, 206*}; многоядерных фенолов с борной кислотой²⁰⁷, диолов с неопределенными альдегидами²⁰⁸, триметилолэтана с фурфуролом²⁰⁹, вышедших первичных алифатических аминов с серосодержащими дикарбоновыми кислотами²¹⁰; *o*-фенилендиамина с нафтовыми или гетероциклическими кислотами²¹¹; *o*-аминофенолов с монокарбоновыми кислотами²¹². Аниониты использованы в качестве катализаторов альдольного уплотнения альдегидов^{24, 111} и кетонов²¹³, а также для ускорения реакций конденсации кетонов с альдегидами^{49, 214}, альдегидов с нитропарафинами²¹⁵ и мочевиной^{40, 216}, спиртов с акрилонитрилом²¹⁷. В реакции конденсации альдегидов с мочевиной сильноосновный анионит значительно превосходит по эффективности действия среднеосновный, но это не следует возводить в общее правило.

Выход продуктов конденсации зачастую снижается из-за побочных реакций^{20, 24, 50, 111}, что затрудняет изучение кинетики соответствующих реакций и указывает на неосновательность преувеличенной оценки селективности ионитовых катализаторов. Результаты кинетических исследований приведены в работах^{24, 49, 50, 57}, механизм реакций затрагивается в^{49, 217}.

В промышленность внедрен синтез циклических ацеталей на ионитах и, насколько известно авторам, — метод получения дифенилолпропана. Перспективными для внедрения представляются различные реакции по Принсу и непрерывные методы синтеза аминосмол¹⁵.

8. Разные реакции

Многие реакции, не относящиеся к рассмотренным типам, также выполняются на ионитах. Сюда относятся различные реакции присоединения, в том числе и гидрогенизации^{49, 73, 74, 218–221}, выполняемые в присутствии катионитов и анионитов (содержащих в качестве подвижных ионов комплексные хлориды элементов группы платины), окисления ряда соединений: карбоновых кислот^{14, 222, 223}, циклогексанона²²⁴, производных фталевого ангидрида²²⁵ (катализаторы окисления — сульфокатиониты), разложения различных алкилароматических моно- и дигидроперекисей^{13, 17, 226–228} (то же на сульфокатионитах). Следует отметить, что сильносшитые гелевые катиониты либо не катализируют диспропорционирование гидроперекисей, либо быстро теряют активность¹⁷. Кинетика

* Катализатор промотируют добавками 2,2-диметилтиазолидина.

этих реакций исследована в работах^{227, 228}, механизму и кинетике окисления посвящены работы^{14, 132}.

Для промышленного внедрения представляют интерес методы разложения гидроперекисей и синтеза надкислот. В теоретическом плане интересны недавно выполненные работы по тиюлизу 1,3-диоксанов^{229, 230}.

* *
*

Новый этап развития катализа ионитами, рассмотренный в настоящем обзоре, характеризуется дальнейшим повышением теоретического уровня исследований за счет широкого использования кинетического подхода. Полученный обширный экспериментальный материал позволяет усматривать в реакциях, катализируемых ионитами, черты как гомогенного, так и гетерогенного катализа.

Такая обобщенная трактовка должна стимулировать поиск новой теоретической модели каталитических реакций, полнее учитывающей все аспекты взаимоотношений между ионитами и превращающимися веществами, чем используемые в настоящее время модели Лэнгмюра — Гиншельвуда и Уилера — Тиле. Необходимая подготовка в этом направлении должна быть обеспечена дальнейшим развитием кинетических исследований на более широкой основе: речь идет о систематическом (а не эпизодическом, как до сих пор) измерении коэффициентов распределения и уточнении их связи с эффективностью ионитов по Гамметту, об исследовании влияния природы растворителей на кинетику реакций и о регулярном использовании методов корреляционного анализа.

В связи с новыми теоретическими задачами необходимо уделить больше внимания методам подготовки и исследования ионитов как катализаторов, в частности глубже обосновать целесообразность кондиционирования и дать соответствующие рекомендации, разобраться в причинах блокирования и разработать методы регенерации, создать новые типы ионитов с повышенной осмотической и термической устойчивостью.

Констатируя большие достижения катализа ионитами как метода препаративной органической химии, следует все же отметить недостаточно широкое использование макропористых, макросетчатых и олеофильных ионитов. Слабо использовались солевые формы всех ионитов и гидроксильные формы анионитов.

В области внедрения ионитов в промышленность сделаны известные успехи, но они еще не соответствуют уровню подготовленных возможностей.

* *
*

За время пребывания рукописи в редакции опубликован ряд статей, посвященных кинетике реакций этерификации и переэтерификации^{231–234}, гидролиза²³⁵, окисления^{236, 237}, конденсации²³⁸ и алкоголиза²³⁹, катализируемых ионитами.

Серия новых работ посвящена применению ионитов в качестве катализаторов этерификации^{240–242}, гидролиза^{243, 244}, полимеризации^{245, 246}, конденсации^{247–251}, разложения^{252, 253} и алкилирования^{254–262}. В работе²⁶³ приведен интересный пример использования каталитических свойств ионитов для очистки *бис*-фенолов и гидрохинона. Отдельные работы посвящены применению в катализе катионитов^{264–268} и анионитов^{266–269}, металлизированных *d*-элементами VIII группы или содержащих

комплексные ионы переходных элементов в качестве противоионов. Имеется работа²⁷⁰ по применению сульфированного полистирола на подложке из листов алюминия в качестве катализатора в системе газ — жидкость.

В работе²⁷¹ рассмотрен механизм блокирования катализатора при гидратации окиси этилена.

Быстрые методы определения свойств ионитов, важных для понимания их каталитических функций (обменной емкости, общей пористости, констант ионизации), описаны в работах^{272–274}. Статья²⁷⁵ посвящена до сих пор не освещавшейся в литературе проблеме неоднородности макропористых ионитов и ее значению для катализа.

Методам исследования ионитов посвящена монография²⁷⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Полянский, Успехи химии, **31**, 1046 (1962).
2. Н. Г. Полянский, Там же, **39**, 504 (1970).
3. R. Helmig, Chem. Technik, **23**, 28 (1971).
4. F. Juracka, Chem. Listy, **65**, 167 (1971).
5. H. Matyschok, S. Ropuszyński, Wiadomości chemiczne, **26**, 783 (1972).
6. H. Matyschok, Ropuszynski. Wiadomości chemiczne, **26**, 783 (1972).
7. Н. Г. Полянский, Там же, **1971**, № 7, 498.
8. В. И. Исагулянц, Там же, **1972**, № 2, 23.
9. M. Malinowski, M. Tokarzewska, Przemysł chemiczny, **51**, 771 (1972).
10. В. И. Исагулянц, Ионообменный катализ, Изд-во АН Арм. ССР, Ереван, 1975.
11. Н. Г. Полянский, Катализ ионитами, «Химия», М., 1973.
12. В. И. Исагулянц, в сб. Материалы научного и научно-методического симпозиума нефтяных ВУЗ'ов СССР, Баку, 1970, стр. 236.
13. И. Е. Покровская, Л. А. Фильмакова, Г. П. Павлов, Т. И. Кубасова, Т. Н. Алесковская, Нефтепереработка и нефтехимия, **1974**, № 4, 32.
14. Ч. А. Чалабиев, Автореф. канд. дис., Азерб. ин-т нефти и химии им. М. Азизбекова, Баку, 1971.
15. R. T. Sikorski, Kunsthartz-Ionenaustauscher, Plenardiskussionvorträge Symp. Bericht, 1968, Akademie-Verlag, Berlin, 1970, s. 622.
16. Д. А. Чернышева, А. Е. Остаева, Н. Г. Полянский, Изв. ВУЗ'ов, сер. Химия и химическая технология, **13**, 1303 (1970).
17. Н. Н. Абдулхакова, В. И. Гусев, Л. Н. Киселева, А. П. Кузнецова, В. И. Ипатова, в сб. Материалы 2-ой научно-техн. конф. Казанского хим. технол. ин-та и Казанского з-да орган. синтеза, Казань, 1973, стр. 24.
18. Д. Л. Рахманкулов, Н. Е. Максимова, Ж. прикл. химии, **48**, 677 (1975).
19. В. И. Исагулянц, Т. А. Любова, Там же, **43**, 1638 (1970).
20. В. И. Исагулянц, А. У. Степанянц, В. Р. Меликян, С. В. Хомко, В. В. Покровская, Там же, **46**, 2362 (1973).
21. В. И. Исагулянц, В. Р. Меликян, М. А. Кукина, Там же, **45**, 1402 (1972).
22. В. И. Исагулянц, Д. Л. Рахманкулов, М. Г. Сафаров, Там же, **43**, 2703 (1970).
23. В. И. Исагулянц, Н. С. Гозалова, Химия и технол. топлив и масел, **1971**, № 7, 5.
24. М. М. Кецлах, А. Н. Ратанова, Д. М. Рудковский, Нефтехимия, **10**, 88 (1970).
25. И. В. Мельниченко, Н. Я. Козлова, А. А. Ясников, Укр. хим. ж., **36**, 919 (1970).
26. О. Н. Карпов, В. М. Савоськин, Хим. технология, **1973**, № 4, 30.
27. Н. Г. Полянский, Г. Я. Исаева, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **1970**, № 4, 448.
28. В. Л. Антоновский, О. К. Лященко, М. Р. Лозовая, Ж. физ. химии, **47**, 1144 (1973).
29. R. V. Wesley, B. C. Gates, J. Catalysis, **34**, 288 (1974).
30. Z. Prokop, K. Setinek, Coll. Czech. Chem. Commun., **39**, 1253 (1974).
31. М. М. Дубинин, Изв. АН СССР. Сер. хим., **1974**, 996.
32. С. Е. Васюков, М. В. Соболевский, Л. В. Соболевская, Е. И. Люстгартен. Пластмассы, **1974**, № 12, 14.
33. H. W. Heath, B. C. Gates, A. I. Ch. E. Journal, **18**, 321 (1972).
34. В. И. Исагулянц, В. Р. Меликян, В. С. Гузик, В. М. Дворцова, Н. А. Суханова, Хим. пром-сть, **1970**, № 5, 69.
35. E. R. Gilliland, H. J. Bixler, J. E. O'Connell, Ind. Eng. Chem. Fundam., **10**, 185 (1971).
36. S. B. Desai, N. Krishnaswamy, Indian J. Technol., **11**, 255 (1973).
37. Y. Kirusu, Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 2211 (1972).
38. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулунов, Успехи химии, **40**, 2250 (1971).
39. П. Е. Тулунов, Н. Г. Полянский, Там же, **42**, 1650 (1973).

40. М. С. Акутин, Н. Б. Тагильцева, О. А. Тарахтуков, В. П. Хвилер, Пластмассы, 1972, № 10, 4.
41. Пат. США 3479322 (1969); С. А., 72, 83416а (1970).
42. Y. Tezuka, I. Kanetsaka, K. Toyooka, T. Takeuchi, Z. Phys. Chem., Neue Folge, 80, 210 (1972).
43. T. Uematsu, K. Tsukada, M. Fujishima, H. Hashimoto, J. Catalysis, 32, 369 (1974).
44. Х. А. Хамрабаева, М. Т. Наджимиддинова, Х. Р. Рустамов, Узб. хим. ж., 1971, № 1, 20.
45. Ger. Offen. (ФРГ) 2003522 (1969); С. А., 73, P109294 (1970).
46. Авт. свид. СССР № 387993 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 26, 73.
47. А. В. Чистякова, Т. А. Иванова, М. А. Журавлева, М. И. Друзин, Тезисы Всесоюз. научн.-техн. конф., М., 173, стр. 86.
48. В. О. Рейхсфельд, В. Н. Виноградов, И. А. Филиппов, Ж. общ. химии, 43, 2216 (1972).
49. А. И. Широбокова, О. Е. Леваневский, Кинетика и катализ, 11, 1147 (1970).
50. R. A. Reinicker, B. C. Gates, A. I. Ch. E. Journal, 20, 933 (1974).
51. Н. Г. Полянский, Автореф. докт. дис., ЛГУ, 1969.
52. О. Н. Карпов, Ж. прикл. химии, 47, 1298 (1974).
53. М. Г. Сафаров, Д. Л. Рахманкулов, В. И. Исагулянц, Г. И. Рутман, А. Г. Ликумович, И. М. Белгородский, А. Ф. Артемьев, Е. М. Сире, Там же, 47, 195 (1974).
54. Н. И. Куценко, А. И. Семенова, Пластмассы, 1970, № 8, 31.
55. Д. Л. Рахманкулов, И. Е. Максимова, В. Р. Меликян, В. И. Исагулянц, Ж. прикл. химии, 47, 469 (1974).
56. D. Kleinhempel, F. Wolf, см.¹⁵, с. 627.
57. С. И. Крюков, Н. А. Симанов, А. Д. Бородин, М. И. Фарберов, Ученые зап. Ярославского технол. ин-та, 13, 146 (1970).
58. В. И. Исагулянц, Р. И. Федорова, Е. С. Гудок, Ж. прикл. химии, 44, 221 (1971).
59. Н. С. Наметкин, Т. Г. Веретякина, М. В. Курашев, Нефтехимия, 14, 122 (1974).
60. Б. А. Закупра, В. С. Добров, Ю. Т. Гордаш, Н. Г. Мудрик, Я. Е. Гарун, Р. В. Катруш, Нефтеперераб. и нефтехимия, 1974, № 6, 31.
61. О. Н. Карпов, Р. М. Быстрова, В. Т. Лысяк, Ж. прикл. химии, 44, 2142 (1971).
62. M. Malinowski, Przem. Chemiczny, 54, 38 (1975).
63. M. Fedtke, см.¹⁵, с. 609.
64. И. Е. Покровская, В. А. Галегов, А. Т. Меняйло, Г. Н. Дудник, Н. Н. Болдырева, Хим. пром-сть, 1972, № 11, 816.
65. В. И. Пансевич-Коляда, Р. С. Лукьянова, Н. А. Глазкова, Ж. орган. химии, 10, 466 (1974).
66. Y. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2077 (1974).
67. K. Harada, T. Yoshida, Naturwiss., 57, 306 (1970).
68. Ch. W. Gehrke, R. W. Zumwalt, K. C. Kuo, J. Chromatogr., 94, 113 (1974).
69. E. Knözinger, H. Noller, Z. Phys. Chem., neue Folge, 79, 130 (1972).
70. R. Thornton, B. C. Gates, J. Catalysis, 34, 275 (1974).
71. Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, «Мир», М., 1972.
72. Авт. свид. СССР № 377324 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 18, 42.
73. R. L. Lazcano, J.-E. Germain, Bull. Soc. chim. France, 1971, 1869.
74. R. L. Lazcano, M. P. Pedrosa, J. Sabadie, J.-E. Germain, Там же, 1974, 1129.
75. D. L. Hanson, J. R. Katzer, B. C. Gates, G. C. A. Schuit, J. Catalysis, 32, 204 (1974).
76. В. С. Весова, В. В. Житинева, В. А. Трофимов, В. И. Исагулянц, Хим. пром-сть, 1974, № 2, 17.
77. Le Nhu Thanh, K. Setinek, L. Beranek, Coll. Czech. Chem. Commun., 37, 3878 (1972).
78. E. Knözinger, H. Noller, Z. Phys. Chem., neue Folge, 79, 66 (1972).
79. B. Satyanarayana, Y. B. G. Varma, Indian, J. Technol., 8, 58 (1970).
80. B. Satyanarayana, Y. B. G. Varma, Там же, 8, 312 (1970).
81. В. Н. Оносов, в сб. Иониты, их свойства и применение, УПИ, Свердловск, 1970, стр. 138.
82. Ф. Гельферих, Иониты, Изд. иностр. лит., М., 1962, стр. 121.
83. F. Wolf, см.¹⁵, с. 591.
84. F. Wolf, Ion Exchange Process Ind., Pap. Conf., 1969, London, Soc. of Chem. Industry, 1970, p. 291.
85. P. Davini, R. Tartarelli, Chim. Ind. (Milan), 54, 133 (1972).
86. R. Komers, D. Томанова, Coll. Czech. Chem. Commun., 37, 774 (1972).
87. Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Тр. Моск. ин-та хим. машиностр., 1974, вып. 55, стр. 154.
88. Н. Г. Полянский, Г. Я. Исаева, Г. А. Акопов, Ж. прикл. химии, 46, 363 (1973).
89. R. Tartarelli, F. Piladi, G. Stoppato, A. Lucchesi, Chim. Ind. (Milan), 53, 150 (1971).
90. В. А. Никифоров, Л. Е. Герасимова, И. И. Строганова, Э. М. Гусейнов, В. А. Яковлев, Хим.-фарм. ж., 7, 43 (1973).
91. В. И. Исагулянц, В. А. Трофимов, Т. М. Чехарина, Хим. пром-сть, 1970, № 5, 326.
92. В. Ф. Чеботарев, М. И. Балашов, А. А. Серафимов и С. В. Львов, сб. Физико-

- химические основы ректификации, Тр. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, М., 1970, стр. 251.
93. B. C. Gates, L. N. Johanson, J. Catalysis, 14, 69 (1969).
94. G. H. Denis, R. L. Kabel, Chem. Eng. Sci., 25, 1057 (1970).
95. S. M. Hsu, R. L. Kabel, J. Catalysis, 33, 74 (1974).
96. В. О. Рейхсфельд, Н. А. Филиппов, Г. П. Явшиц, Ж. прикл. химии, 43, 101 (1970).
97. В. О. Рейхсфельд, Н. А. Филиппов, Г. П. Явшиц, Там же, 46, 2223 (1973).
98. В. О. Рейхсфельд, Н. А. Филиппов, Г. П. Явшиц, Там же, 46, 2550 (1973).
99. R. Tartarelli, G. Stoppato, F. Morelli, A. Lucchesi, M. Giorgini, J. Catalysis, 13, 108 (1969).
100. L. Zanderighi, K. Setinek, L. Beranek, Coll. Czech. Chem. Commun., 35, 2367 (1970).
101. B. C. Gates, L. N. Johanson, A. I. Ch. E. Journal, 17, 981 (1971).
102. K. Setinek, L. Beranek, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 3790 (1973).
103. J. Yamanis, R. Vilenchich, M. Adelman, J. Catalysis, 26, 490 (1972).
104. V. J. Frilette, Там же, 26, 497 (1972).
105. В. С. Солдатов, Простые ионообменные равновесия, «Наука и техника», Минск, 1972, стр. 149.
106. В. Риман, Г. Уолтон, Ионообменная хроматография в аналитической химии, «Мир», М., 1973, стр. 24.
107. Н. П. Гнусин, В. Д. Гребенюк, Электрохимия гранулированных ионитов, «Наукова думка», Киев, 1972, стр. 13.
108. T. Uematsu, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3329 (1972).
109. Н. Г. Полянский, Г. Я. Козова, сб. Ионный обмен и иониты, «Наука», Л., 1970, стр. 326.
110. В. И. Исагуляни, В. А. Трофимов, А. Н. Ермолаева, Ж. прикл. химии, 47, 936 (1974).
111. Б. Н. Бобылев, Е. П. Тепеницына, М. И. Фарберов, Кинетика и катализ, 10, 151 (1969).
112. T. J. McGovern, J. S. Dranoff, A. I. Ch. E. Journal, 16, 536 (1970).
113. H. Błasiński, M. Amanowicz, Inżynieria Chemiczna, 3, 425 (1973).
114. C. N. Satterfield, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, MIT-Press, Cambridge, 1970.
115. О. Н. Цветков, А. Н. Широков, В. Н. Монастырский, Хим. пром-сть, 1972, № 11, 819.
116. P. Davini, R. Tartarelli, Anal. di Chimica, 62, 444 (1972).
117. Н. Г. Полянский, Н. Л. Полянская, Тр. Тамбовского ин-та хим. машиностроения, 1969, № 3, 84.
118. Х. Я. Максудова, Х. Р. Рустамов, Р. У. Усманов, Узб. хим. ж., 1969, № 1, 27.
119. A. Burghardt, T. Mazoński, M. Stachurska, Chem. Stosowana, 14, 353 (1970).
120. B. B. Lal, M. J. M. Douglas, Ind. Eng. Chem. Fundam., 13, 223 (1974).
121. B. C. Gates, J. S. Wisniouskas, H. W. Heath, J. Catalysis, 24, 320 (1972).
122. Н. А. Филиппов, Г. П. Явшиц, В. О. Рейхсфельд, Ж. прикл. химии, 43, 467 (1970).
123. Х. Ш. Каримов, А. Б. Кучкаров, Х. Р. Наврузов, Ф. Н. Курбанов, С. Т. Мирбабаева, Изв. ВУЗ'ов, сер. Химия и химическая технология, 17, 703 (1974).
124. O. N. Sharma, G. D. Nageshwar, P. S. Mene, Indian J. Technol., 10, 221 (1972).
125. P. Davini, R. Tartarelli, Chem. Ind. (Milan), 53, 1119 (1971).
126. O. N. Sharma, G. D. Nageshwar, P. S. Mene, Indian J. Technol., 11, 360 (1973).
127. Д. А. Чернышева, Л. С. Девятерикова, Н. Г. Полянский, Ж. прикл. химии, 43, 1779 (1970).
128. K. Setinek, L. Beranek, J. Catalysis, 17, 306 (1970).
129. Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Ж. прикл. химии, 45, 2282 (1972).
130. T. Katagiri, O. Nakachi, T. Suzuki, K. Takabe, J. Tanaka, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 50, 363 (1972).
131. В. О. Рейхсфельд, Н. А. Филиппов, Г. П. Явшиц, Ж. прикл. химии, 46, 2453 (1973).
132. С. И. Садых-Заде, М. С. Салахов, И. М. Колесников, Ч. А. Чалабиев, Кинетика и катализ, 14, 667 (1973).
133. С. Вейлас, Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов, «Химия», М., 1967, стр. 138.
134. О. Н. Цветков, Химия и технол. топлив и масел, 1971, № 12, 12.
135. F. Jiracek, J. Horak, Z. Potuckova, Chem. Prům., 24, 385 (1974).
136. J. Meyer, F. Sauer, D. Woermann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74, 245 (1970).
137. Авт. свид. СССР № 408941 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 48, с. 67.
138. Ger. Offen. (ФРГ), 1966167 (1971); С. А., 76, 33812 (1972).
139. М. В. Гликina, Р. Н. Мишаева, Г. П. Власов, Г. В. Самсонов, Биохимия, 35, 1160 (1970).
140. F. Wolf, K.-H. Bergk, H. Wagenschein, Z. Chem., 14, 272 (1974).
141. И. Б. Чекартева, М. М. Янина, Е. С. Жданович, Е. Ф. Козлова, И. М. Кустанович, в сб. Ионный обмен и иониты, «Наука», Л., 1970, стр. 322.
142. K. Szafraniak, J. Myszkowski, A. Zielinski, Przem. Chem., 52, 744 (1973).

143. Ger. Offen. (ФРГ), 2147739 (1973); С. А., 78, 158900р (1973).
144. И. Б. Пилипенко, М. И. Балашев, Д. Н. Чаплиц, С. В. Львов, сб. Промышленность синтетического каучука, М., ЦНИИТЭнефтехим, № 6, 1972, стр. 4.
145. Авт. свид. СССР № 283984 (1960); Бюлл. изобр., 1970, № 32, стр. 12.
146. Пат. США 3536763 (1970); РЖХим, 1971, 14Н58.
147. S. Ropiszynski, H. Matyschok, J. Berger, Przem. Chem., 49, 345 (1970).
148. Ким Дин Во, Такамия Нобуо, Мураи Сукэнага, Пром. орг. синтез, 1971, № 16, 6.
149. Н. С. Гозалова, сб. Нефть и газ, Тр. ин-та им. И. М. Губкина, М., 1972, стр. 255.
150. Н. В. Прилуцкая, А. А. Протасенко, К. В. Радько, М. Е. Постоева, Изв. ВУЗ'ов, Химия и хим. технология, 12, 1114 (1969).
151. Д. А. Чернышева, Н. Г. Полянский, Ж. орган. химии, 7, 212 (1971).
152. N. Demian, M. Tomescu, M. Georgescu, V. Păraușanu, Rev. Chim. (RSR), 22, 371 (1971).
153. Ю. Г. Титаренко, Л. А. Васякина, Т. П. Уланова, Л. А. Сохадзе, В. П. Щербак, Ж. прикл. химии, 45, 2090 (1972).
154. M. Tomescu, N. Demian, V. Păraușanu, Rev. Chim. (RSR), 22, 519 (1971).
155. Y. Masada, S. Takashima, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 74, 1359 (1971).
156. R. Tartarelli, G. Stoppato, F. Morelli, A. Lucchesi, M. Giorgini, J. Catalysis, 18, 219 (1970).
157. В. И. Исагулянц, В. А. Трофимов, Ж. прикл. химии, 47, 1174 (1974).
158. Л. Б. Куковицкая, А. З. Биккулов, М. М. Куковицкий, В. Х. Хамаев, Тезисы научно-произв. конф. по вопросам проектирования нефтеперераб. и нефтехим. производств, Доклады нефтехим. секции, вып. 9, Уфа, 1973, стр. 103.
159. Авт. свид. СССР № 292958 (1971); Бюлл. изобр., 1971, № 5, 95.
160. О. Н. Карнов, А. П. Казрагис, Л. Г. Федосюк, Научн. труды ВУЗ'ов Лит. ССР, Химия и хим. технология, 1970, № 12, 193.
161. Пат. США 3590073 (1971); С. А., 75, 63156 (1971).
162. M. Malinowski, M. Tokarzewski, Przem. Chem., 52, 800 (1973).
163. Пат. США 3678099 (1972); С. А., 77, 126005р (1972).
164. Ger. Offen. (ФРГ), 2118299 (1971), С. А., 76, 81367д (1972).
165. Авт. свид. СССР № 448171; Бюлл. изобр., 1974, № 40, 44.
166. Ger. Offen. (ФРГ), 2252334 (1974); С. А., 82, 7748 (1975).
167. Г. Д. Харламович, Ю. В. Чуркин, Фенолы, «Химия», М., 1974, стр. 214.
168. В. М. Ахмедов, М. А. Марданов, Р. Б. Садыхов, Ф. Р. Алиева, З. М. Ашумов, Азерб. хим. ж., 1971, № 8, 23.
169. Японск. пат. 42865 (1973); С. А., 81, 13258 (1974).
170. M. Prusikova, I. Pospišil, см. ¹⁵, s. 617.
171. П. С. Белов, Автореф. докт. дис., МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, М., 1974.
172. Н. Исмаилов, Научн. тр. Ташкентск. гос. ун-та, 1970, № 879, 160.
173. В. И. Исагулянц, Т. А. Любова, Ж. прикл. химии, 45, 2497 (1972).
174. С. П. Старков, С. К. Старкова, Л. Н. Похваленская, Г. С. Леонова, изв. ВУЗ'ов, Химия и хим. технология, 15, 245 (1972).
175. Л. Л. Васильева, Автореф. канд. дис., МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, М., 1974.
176. В. Р. Меликян, Химия и технол. топлив и масел, 1973, № 6, 24.
177. С. П. Старков, С. К. Старкова, Л. А. Жидкова, М. Н. Волкотруб, Г. С. Леонова, Изв. ВУЗ'ов, Химия и хим. технология, 15, 1186 (1972).
178. Л. Л. Васильева, сб. Нефть и газ, Тр. ин-та им. И. М. Губкина, М., 1974, стр. 128.
179. В. И. Исагулянц, В. Р. Меликян, Л. Л. Васильева, В. А. Заворотный, П. С. Белов, Нефтехимия, 14, 280 (1974).
180. С. П. Старков, Е. И. Мостяев, М. Н. Волкотруб, Изв. ВУЗ'ов, сер. Химия и хим. технология, 14, 733 (1971).
181. С. Б. Билалов, З. Э. Алиев, С. М. Агаева, Азерб. хим. ж., 1973, № 4, 51.
182. И. Г. Гах, Е. П. Бабин, Л. Г. Гах и Г. И. Митрюкова, в сб. Химические реактивы и препараты. Тр. ИРЕА, вып. 31, М., 1969, стр. 78.
183. А. М. Данилов, сб. Нефть и газ. Тр. ин-та им. И. М. Губкина, М., 1972, стр. 232.
184. M. A. Barral, A. M. T. de Cabrera, A. A. Castro, J. M. Parera, Rev. Fac. Ing. Quim; Univ. Nac. Litoral, 39, 275 (1970); РЖХим., 1973, 2Б1080.
185. Л. Н. Шкарапута, Н. И. Шалеко, Е. В. Лебедев, В. Т. Скляр, Е. К. Блинова, Р. Я. Ладиев, Пластичные смазки, присадки и СОЖ, сб. тр. Всес. объедин. «Нефтехим», вып. 5, М., 1973, стр. 147.
186. Л. Н. Шкарапута, Р. Я. Ладиев, Е. В. Лебедев, В. Т. Скляр, А. М. Манойло, Хим. технология, 1973, № 5, 37.
187. Л. Н. Шкарапута, Н. И. Шалеко, Е. В. Лебедев, В. Т. Скляр, Р. Я. Ладиев, см. ¹⁸⁵, стр. 144.
188. K. S. Nagda, Science and Culture, 38, 43 (1972).
189. В. К. Сапожников, Н. Г. Полянский, Ж. прикл. химии, 47, 2776 (1974).
190. П. Г. Новиков, Б. М. Трушин, В. П. Макридин, Т. И. Сапегина, Сб. научн. трудов Кузбасского политехнического института, 1971, № 34, 76.
191. М. А. Чагина, З. П. Слущина, Нефтепереработка и нефтехимия, 1973, № 9, 36.

192. K. Koyama, M. Nishimura, I. Hashida, J. Polym. Sci., A-1, 9, 2439 (1971).
193. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, М. М. Ниязова, сб. Синтез высокомолекул. соединений, «Фан», Ташкент, 1972, стр. 40.
194. D. Kalló, I. Preszler, G. Schay, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 64, 211 (1970).
195. Л. П. Петелина, Автореф. канд. дис., Алма-Ата, 1969.
196. Ger. Offen. (ФРГ), 2223643 (1972); С. А., 78, P125123 (1973).
197. Канадск. пат. 882159 (1971); С. А., 75, 151353 (1971).
198. В. И. Исагуляни, Т. А. Любова, Химия и технол. топлив и масел, 1972, № 1, 25.
199. С. И. Крюков, Н. А. Симанов, Р. М. Рубанова, М. И. Фарберов, Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1970, № 13, 139.
200. Франц. пат. 1576890 (1969); С. А., 72, 110797j (1970).
201. Д. Л. Рахманкулов, С. А. Агишева, Г. С. Кириллов, В. П. Наянов, Р. С. Мусави-ров, В. И. Шапиро, Тезисы Всесоюз. науч.-техн. конф., М., 1973, стр. 87.
202. В. И. Исагуляни, А. У. Степанянц, С. В. Хомко, В. В. Меликян, В. В. Покров-ская, Ж. орган. химии, 9, 2056 (1973).
203. В. И. Исагуляни, С. В. Хомко, В. Р. Меликян, В. В. Покровская, Там же, 8, 1427 (1972).
204. Д. Л. Рахманкулов, В. П. Наянов, С. С. Злотский, Р. С. Мусави-ров, М. С. Кляв-лин, Ж. прикл. химии, 47, 1171 (1974).
205. В. И. Исагуляни, В. Р. Меликян, Нгуен Мань Хунг, Там же, 45, 1641 (1972).
206. Пат. США 3634341 (1972); РЖХим, 1972, 21Н152.
207. В. И. Исагуляни, В. А. Лапина, Ж. прикл. химии, 46, 384 (1973).
208. Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский, С. А. Агишева, Н. Е. Максимова, В. И. Иса-гуляни, Там же, 47, 1428 (1974).
209. Авт. свид. СССР № 245132 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 46, 35.
210. В. И. Исагуляни, В. А. Трофимов, И. Н. Грушко, Ж. прикл. химии, 47, 1172 (1974).
211. В. И. Исагуляни, Н. М. Ануфриева, Там же, 46, 1389 (1973).
212. В. И. Исагуляни, Н. М. Ануфриева, Там же, 44, 2345 (1971).
213. Японск. пат. 7218729 (1971); С. А., 77, 33945 (1972).
214. А. И. Широбокова, О. Е. Леваневский, Изв. АН Кирг. ССР, 1969, № 2, 57.
215. С. К. Ишкина, сб. Нефть и газ. Тр. ин-та им. И. М. Губкина, М., 1974, стр. 143.
216. К. Х. Ибрагимов, Х. Р. Рустамов, Ж. физ. химии, 44, 1563 (1970).
217. Н. С. Козлов, Л. В. Наумова, Л. Н. Козлова, ДАН БССР, 17, 56 (1973).
218. Заявка ФРГ 1593653; Изобрет. за рубежом, вып. 15, 1973, № 11, 128.
219. Л. А. Устынюк, С. А. Акимов, Б. П. Гусев, Н. Ф. Кононов, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 10, 2347.
220. Франц. пат. 2165631; Изобрет. за рубежом, вып. 4, 1973, № 16, 58.
221. М. М. Гусейнов, М. С. Салахов, О. А. Зутикова, С. Ю. Мамедалиева, Ч. А. Ча-лабиев, Азерб. хим. ж., 1974, № 3, 46.
222. Ш. Б. Агабалаев, Тезисы науч. конф. аспирантов АН АзССР, «Элм», Баку, 1974, стр. 101.
223. М. С. Салахов, С. И. Садых-Заде, Ч. А. Чалабиев, Хим. пром-сть, 1971, № 12, 46.
224. Японск. пат. 7015737 (1970); С. А., 73, 66045 (1970).
225. Я. М. Паушкин, Р. И. Комарова, С. А. Низова и Т. А. Харченкова, Ж. прикл. химии, 47, 1782 (1974).
226. Авт. свид. СССР № 352867; Бюлл. изобр., 1972, № 29, 51.
227. Л. А. Фильмакова, В. А. Галегов, И. Е. Покровская, Т. И. Кубасова, Хим. пром-сть, 1974, № 11, 818.
228. J. Vodnar, Rev. Roumaine Chim., 18, 797 (1973).
229. Д. Л. Рахманкулов, Н. Е. Максимова, В. Р. Меликян, Тезисы докл. 13-й научн. сессии по химии и технологии органич. соедин. серы и сернистых нефтей, «Зинат-не», Рига, 1974, стр. 294.
230. Д. Л. Рахманкулов, Н. Е. Максимова, В. Р. Меликян, В. И. Исагуляни, Ж. прикл. химии, 47, 233 (1974).
231. А. Н. Ниязов, Г. Ораздурдыева, Х. Д. Вахабова, Изв. АН ТССР, сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1975, № 1, 80.
232. O. Rodriguez, K. Setinek, J. Catal., 39, 449 (1975).
233. Г. А. Чубаров, С. М. Данов, Ж. прикл. химии, 49, 149 (1976).
234. К. М. Мавыев, А. Н. Ниязов, Н. П. Павлова, Изв. АН ТССР, сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1975, № 6, 116.
235. Н. И. Шитова, Сб. научных трудов аспирантов, соискателей и молодых ученых по итогам научно-исследовательских работ, М., 1975, стр. 129.
236. М. С. Салахов, Ч. А. Чалабиев, Эпоксидные мономеры и эпоксидные смолы, «Элм», Баку, 1975, стр. 139.
237. Е. С. Зеликман, Л. В. Березова, Т. Е. Баева, Ю. Н. Юрье, В. П. Капралов, Ж. прикл. химии, 49, 512 (1976).
238. Т. Н. Шахтахтинский, Д. З. Самедова, К. Я. Алиева, Докл. АН АзССР, 31, № 8, 39 (1975).

239. В. О. Рейхсфельд, Н. А. Филиппов, В. Н. Виноградов, Е. И. Кривченко, Л. А. Климов, Ж. общей химии, 46, 320 (1976).
240. Е. И. Левкова, Л. И. Мастафанова, Д. М. Краснокутская, М. И. Евстратова, Я. С. Карпман, И. С. Тубина, И. Л. Иванова, Л. Н. Яхонтов, Химия гетероцикл. соед., 1976, № 2, 233.
241. Б. К. Зейналов, Ф. И. Гарибов, А. Б. Насиров, П. М. Керимов, Азерб. хим. журнал, 1975, № 5, 61.
242. Б. Н. Уткин, В. А. Игнатов, А. И. Медведев, Т. С. Романченко, М. А. Федченко, Т. В. Баркова, Хим. пром., 1975, № 10, 75.
243. Т. В. Яковенко, Р. К. Валетдинов, Р. В. Вафина, Ж. общей химии, 46, 278 (1976).
244. Заявка Яп. 50-2489 (1969); Изобрет. за рубежом, вып. 18, ч. 2, № 2, 58 (1975).
245. М. Т. Брык, Н. Н. Баглей, О. Д. Куриленко, Высокомолек. соед., 17, 1034 (1975).
246. Н. Г. Полянский, В. К. Сапожников, М. П. Ковалева, Сб. Иониты и ионный обмен, «Наука», Л., 1975, стр. 209.
247. М. Г. Сафаров, У. Б. Имашев, Основной органический синтез и нефтехимия, вып. 2. Межвуз. сб. науч. трудов, Ярославль, 1975, стр. 54.
248. Д. Л. Рахманкулов, Н. Е. Максимова, Л. Л. Костюкевич, Ж. прикл. химии, 48, 1410 (1975).
249. V. I. Stenberg, D. A. Kubik, J. Org. Chem., 39, 2815 (1974).
250. Пат. США 3904625 (1975); С. А., 84, 4995 (1976).
251. Д. З. Самедова, К. Я. Алиева, С. С. Аванесова, Ф. К. Исмаилов, Т. И. Шахтахтинский, Азерб. хим. журнал, 1975, № 4, 16.
252. И. Е. Покровская, И. Б. Шмакова, Л. А. Фильмакова, Производство и перераб. пластмасс и синтетич. смол, 1975, № 3, 7.
253. И. Е. Покровская, Г. П. Павлов, А. Г. Ашихлин, В. И. Заворотов, В. А. Воробьева, Л. А. Тюрихова, А. К. Рыжанкова, Л. С. Мишина, В. Л. Лапидус, Нефтеперераб. и нефтехимия, 1975, № 12, 27.
254. M. Malinowski, Przem. chem., 54, 38 (1975).
255. С. А. Саранкина, А. Б. Кучкаров, Ф. К. Курбанов, Б. В. Рахимова, Изв. Вузов, Химия и химич. технология, 18, 743 (1975).
256. Р. Е. Спивак, З. М. Меликова, А. А. Бахши-Заде, Азерб. нефт. хоз-во, 1975, № 7, 52.
257. Л. Н. Шкарапута, Р. Я. Ладиев, А. М. Манойло, Нефтеперераб. и нефтехимия, 1975, № 12, 12.
258. Л. Н. Шкарапута, Р. Я. Ладиев, Е. В. Лебедев, Нефт. и газовая пром., 1975, № 5, 40.
259. Н. Г. Мудрик, Ю. Т. Гордаш, В. Т. Скляр, Нефтеперераб. и нефтехимия, Респ. межвед. сб., вып. 13, «Наукова думка», Киев, 1975, стр. 40.
260. Л. Н. Шкарапута, Р. Я. Ладиев, Е. В. Лебедев, А. М. Манойло, Там же, стр. 44.
261. Л. Н. Шкарапута, Р. Я. Ладиев, В. Т. Скляр, В. Т. Манойло, Там же, стр. 46.
262. J. Klein, H. Fehrecke, H. Widdecke, Chemie Ingenieur Technik, 1976, № 2, 173.
263. E. Halasa, W. Szezyngier, Przem. chem., 54, 382 (1975).
264. А. А. Григорьев, С. И. Гусева, Э. В. Пинхасик, Хим.-фарм. журнал, 1975, № 9, 37.
265. J. M. Tibbitt, B. C. Gales, J. R. Katzer, J. Catal., 38, 505 (1975).
266. Л. П. Карапетян, В. Д. Копылова, Е. Л. Фрумкина, К. М. Салдадзе, В. З. Шарф, В. Н. Крутий, Г. А. Артюшин, Н. Б. Галицкая, Л. Д. Слабкая, Сб. Ионный обмен и хроматография. Тезисы докладов IV Всесоюзн. науч. конф. по теории сорбц. процессов и применению ионообменных материалов, Воронеж, 1976, стр. 289.
267. В. Д. Копылова, Е. Л. Фрумкина, Л. А. Мочалова, К. М. Салдадзе, Н. Б. Галицкая, Г. А. Артюшин, Там же, стр. 290.
268. Е. Ф. Литвин, А. С. Беренблум, Л. М. Козлова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2119.
269. А. С. Беренблум, Л. И. Лахман, И. И. Моисеев, Там же, 1975, 1287.
270. Z. Zitny, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 3851 (1975).
271. M. Ochsenkühn, J. Starnick, K. Kerber, Chemie Ingenieur Technik, 1975, № 24, 1031.
272. Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Ж. аналит. химии, 31, 426 (1976).
273. Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Изв. Вузов, Химия и химич. технология, 19, 482 (1976).
274. Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, II Всесоюзн. симпозиум по термодинамике ионного обмена. Расширенные тезисы докладов, Минск, 1975, стр. 71.
275. Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, В. Н. Мазин, ДАН СССР, 227, 1163 (1976).
276. Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская, Методы исследования ионитов, «Химия», М., 1976, стр. 208.