

ОСОБЕННОСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ВЫСШИМИ АЛЬФА-ОЛЕФИНАМИ НА МАКРОПОРИСТЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТАХ

С.В. Леванова, Т.А. Лыжникова, С.В. Сушкова

Светлана Васильевна Леванова *, Татьяна Александровна Лыжникова, Светлана Вячеславовна Сушкова
Кафедра технологии органического и нефтехимического синтеза, Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, Российская Федерация, 443100
E-mail: kinterm@mail.ru *, sveta_sushkova@mail.ru

Рассмотрены особенности алкилирования фенола высшими альфа-олефинами с целью получения моноалкилфенолов (МАФ) с использованием коммерческих промышленных образцов макропористых сульфокатионитов: Тулсион-66 и Амберлист 36Д, которые находятся в разной ценовой категории и значительно различаются геометрическими размерами: диаметр пор у Тулсион-66 = 450-500 А; у Амберлист 36Д = 240 А; объем пор ($\text{см}^3/\text{г}$) 0,35 и 0,2 соответственно. В работе выполнен термодинамический анализ сложной смеси одновременно протекающих обратимых реакций образования целевых моноалкилфенолов (суммы о- и п- изомеров) и побочных продуктов (диалкилфенолов и алкилфенилового эфира) в интервале 383-408 К. Установлено, что для получения 97-98% равновесного выхода моноалкилфенолов необходимо иметь 4-6-кратный мольный избыток фенола по отношению к олефинам; не рекомендуется повышать температуру выше 408 К, так как это приводит к значительному росту побочных продуктов. В ходе кинетических исследований установлена оптимальная концентрация сульфокатионитов - 20% на исходную смесь, обеспечивающая максимальные скорости для выбранных образцов в одинаковых условиях с сохранением селективности по целевым моноалкилфенолам на уровне 97-98%. Установлено, что при температуре 383 К, соотношении фенол/олефин=6:1 скорость реакции на Тулсион-66 в 1,6-1,7 раза больше, чем на Амберлисте 36Д. Оцененные из экспериментальных данных энергии активации в изученном температурном интервале имели значения (кДж/моль): $14,64 \pm 1,89$ на Тулсионе-66 и $26,53 \pm 3,2$ на Амберлисте 36 Д. Различия в реакционной способности исследуемых сульфокатионитов подтверждают известные теоретические положения, в соответствии с которыми скорость реакции при ионообменном катализе зависит от соотношения размеров реагирующих молекул и пор катализатора.

Ключевые слова: алкилирование, фенол, сульфокатиониты

FEATURES OF PHENOL ALKYLATION WITH HIGHER ALPHA – OLEFINS ON MACROPOROUS SULFOCATIONITES

S.V. Levanova, T.A. Lyzhnikova, S.V. Sushkova

Svetlana V. Levanova*, Tatiana A. Lyzhnikova, Svetlana V. Sushkova
Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University, Molodogvardeyskaya st., 244, Samara, 443100, Russia
E-mail: kinterm@mail.ru*, sveta_sushkova@mail.ru

The features of phenol alkylation by higher alpha-olefins to obtain monoalkylphenols (MAP) using commercial industrial samples of macroporous sulfocationites are considered: Tulsion-66 and Amberlist 36 dry, which are in different price categories and differ significantly in geometric dimensions: pore diameter at Tulsion-66 = 450-500 Å; at Amberlist 36 dry =240 Å; pore volume (cm^3/g) 0.35 and 0.2, respectively. The thermodynamic analysis of a complex mixture of simultaneously occurring reversible reactions of the formation of target monoalkylphenols (the sum of ortho - and para - isomers) and by-products (dialkylphenols and alkylphenyl ether) in the range of 383-408 K was performed. It was found that to obtain 97-98% equilibrium monoalkylphenols yield, it is necessary to have a 4-6 fold molar excess of phenol with respect to olefins. It is not recommended to raise the temperature above 408 K, as this leads to a significant increase in by-products. In the course of kinetic studies, the optimal concentration of sulfocationites was

established - 20% for the initial mixture, providing maximum rates for the selected samples under the same conditions while maintaining selectivity for the target monoalkylphenols at the level of 97-98%. Thus, at T=383 K, the phenol/olefin ratio =6: 1, the reaction rate on Tulsion-66 is 1.6-1.7 times higher than on Amberlist 36 dry. The activation energies estimated from experimental data in the studied temperature range had values (kJ/mol) : 14.64±1.89 on Tulsion-66 and 26.53±3.2 on Amberlist 36 dry. Differences in the reactivity of the investigated sulfocationites confirm the known theoretical positions, according to which the reaction rate during ion exchange catalysis depends on the ratio of the sizes of reacting molecules and catalyst pores.

Key words: alkylation, phenol, sulfocationites

Для цитирования:

Леванова С.В., Лыжникова Т.А., Сушкова С.В. Особенности алкилирования фенола высшими альфа-олефинами на макропористых сульфокатионитах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 60–65

For citation:

Levanova S.V., Lyzhnikova T.A., Sushkova S.V. Features of phenol alkylation with higher alpha – olefins on macroporous sulfocationites. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 8. P. 60–65

ВВЕДЕНИЕ

Алкилированием фенола высшими альфа-олефинами получают алкилфенолы, которые являются полупродуктами для производства алкилсалицилатных присадок, поверхностно-активных веществ, компонентов смазочных масел [1-3].

Традиционно для реакций С-алкилирования спиртов, в том числе фенолов, в качестве катализаторов используются протонные кислоты или ионообменные смолы кислотного типа; последним в настоящее время в промышленности отдается предпочтение в силу того, что они обладают высокой обменной емкостью в сочетании с физической и химической стабильностью, а также большей экологичностью процессов с их участием. На мировом рынке предлагается множество коммерческих продуктов различных марок и ценовых категорий.

Анализ литературной информации показывает, что строение катионитов оказывает многофакторное воздействие на показатели процессов, вследствие того, что большинство химических превращений при ионообменном катализе протекает в порах катионита. В связи с этим скорость реакции зависит от соотношения размеров молекул (исходных и образующихся) и геометрических характеристик катализатора (диаметра и объема пор, удельной поверхности и др.). Эта зависимость особенно проявляется при участии крупных (сложных) молекул [4, 5].

К сожалению, вследствие коммерческой конкуренции информации об особенностях структуры находящихся на рынке большинства зарубежных марок сульфокатионитов, как правило, недостаточно. В результате при сравнении результатов алкилирования спиртов на разных катализа-

торах априори трудно отдать предпочтение одному из них.

Цель работы – исследование особенностей процесса алкилирования фенола высшими альфа-олефинами на промышленных образцах макропористых сульфокатионитов : Тулсион-66 (Т-66), производитель Индия и Амберлист-36Драй (А-36Д), производитель Франция, которые в соответствии с предоставленными паспортными данными имеют существенные различия в геометрических характеристиках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного сырья для исследований использовали фенол (99% по ГЖХ); фракцию альфа-олефинов: массовая доля C₁₆-C₁₈ не менее 98%, доля C₁₄ и ниже не более 1%; тяжелых C₂₀ и выше не более 1%. Характеристика используемых катализаторов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика сульфокатионитных катализаторов (ионная форма при поставке H⁺, структура – макропористая)

Table 1. Characteristics of sulfocationite catalysts (ionic form at delivery of H⁺, structure-macroporous)

№	Показатели	Катализаторы	
		Т-66 МП	А-36Д
1	Общая обменная емкость, экв/кг экв/л	Не менее 4,9 -	- 5,4
2	Насыпная плотность, г/л	400-500	770
3	Содержание воды, % масс	2,0	1,65
4	Объем пор, см ³ /г	0,35	0,2
5	Диаметр пор, А	450-500	240
6	Термостабильность, °С	Не более 130	150

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И АНАЛИЗА

Алкилирование фенола проводили в реакторе смешения с рубашкой и с мешалкой; температуру поддерживали кипящим в рубашке теплоносителем. Перед началом синтеза в течении 1 ч катализатор активировали, перемешивая его с фенолом при температуре опыта. Затем разово вводили олефины и через определенные промежутки времени отбирали пробы, определяя изменение концентрации фенола в реакционной массе с помощью ГЖХ с использованием метода внутреннего стандарта (*n*-октан) [6]. Идентификацию полученных продуктов проводил на жидкостном хроматографе «Хроматек-Кристалл ВЭЖХ 2014» со следующими техническими характеристиками:

- светфотометрический детектор (СФД) с длиной волны 254 нм;
- насос градиентный НД-1;
- время анализа составило 30 мин;
- элюент гексан 95%, изопропиловый спирт 5% [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА

Исследования показали, что алкилирование на выбранных образцах макропористых сульфокатионитов представлено реакциями (1-6) (рис. 1).

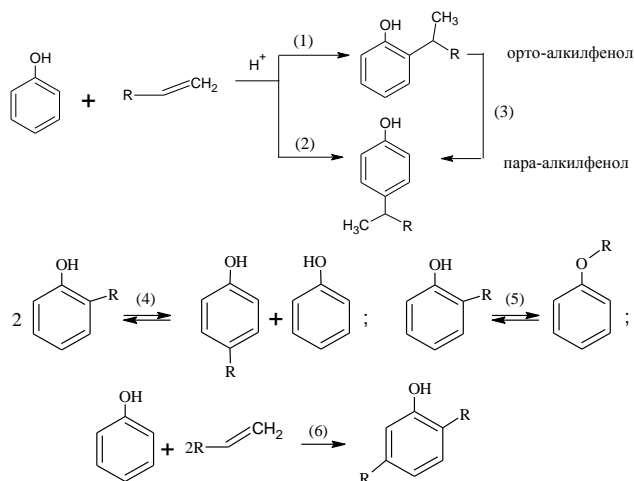


Рис. 1. Реакции, протекающие при алкировании фенола альфа-олефинами: 1,2,3,4- образование целевых *o*-, *p*-изомеров моноалкилфенолов; 5,6- образование побочных: алкилфенилового эфира и диалкилфенолов
 Fig. 1. Reactions occurring during alkylation of phenol by alpha-olefins: 1,2,3,4-formation of target *o*-, *p*-isomers of monoalkylphenols; 5,6-formation of side products: alkylphenyl ether and dialkylphenols

Для определения интервалов исследуемых параметров (температуры и соотношения реагентов) в работе выполнен термодинамический ана-

лиз сложной смеси одновременно протекающих обратимых реакций (1-6) с использованием литературной информации, экспериментальных данных и аддитивных расчетных методов [8-11]. Температурный режим выбран в соответствии с рабочим температурным диапазоном используемых в работе катализаторов и составляет 383-408 К. Равновесная конверсия фенола при эквимольном соотношении реагентов находится в пределах от 99,8 до 98,4%. Однако, при этом равновесный выход суммы целевых моноалкилфенолов не превышает 55-60%. Количество диалкилфенолов и алкилфенилового эфира увеличивается с повышением температуры. Известно, что в реакциях алкилирования спиртов для увеличения выхода монозамещенных продуктов необходимо поддерживать высокое содержание спиртов в реакционной массе [9].

Наши расчеты показали, что при увеличении мольного соотношения Ф:А1 с 1 до 6 равновесная конверсия фенола снижается до 65-70%; равновесный выход суммы моноалкилбензолов, достигая 97-98,5% слабо зависит от температуры в выбранном интервале.

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для выявления особенностей ведения процесса в условиях кинетического контроля с учетом полученных результатов теоретического анализа проведены исследования в интервале температур 383-408 К при соотношении Ф:А1 = 6:1 (мольн.) в присутствии катализаторов Т-66 и А-36Д. На рис. 2 приведены результаты, показывающие, как меняется конверсия фенола за 20 мин в зависимости от концентрации катализаторов.

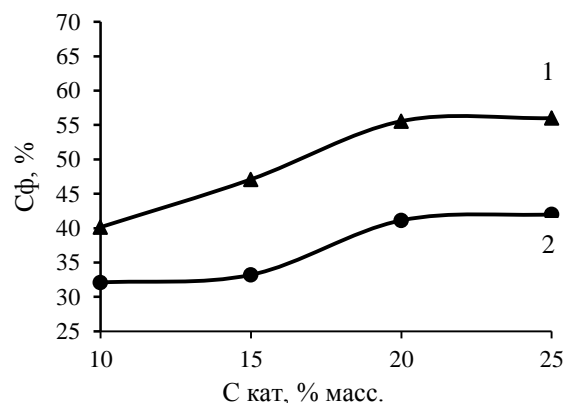


Рис. 2. Зависимость конверсии фенола от концентрации катализаторов (Т = 383 К, Ф:А1=6:1, τ = 20 мин): 1- Т-66; 2- А-36Д
 Fig. 2. Dependence of phenol conversion on catalysts concentration (Т = 383 К, Ph:А1=6:1, τ = 20 min): 1- Tulsion-66; 2-Amberlyst 36D

Анализ начальных скоростей реакции показывает, что скорость линейно зависит от загрузки катализатора.

Видно, что наибольшее влияние на скорость реакции для обоих образцов сульфокатионитов имеет концентрация близкая к 20% на исходную смесь; очевидно, что образование и эффективное накопление катализаторного комплекса происходит по одному механизму. Разницу же в реакционной способности интермедиатов можно объяснить тем, что подавляющее число реакций при ионообменном катализе протекает в порах катионита, поэтому скорость реакции очень сильно зависит от соотношения размеров реагирующих молекул и пор катализатора. Т-66 имеет значительно большие размеры (диаметр и объем пор) и, следовательно, представляет реагирующим молекулам больше степеней свободы.

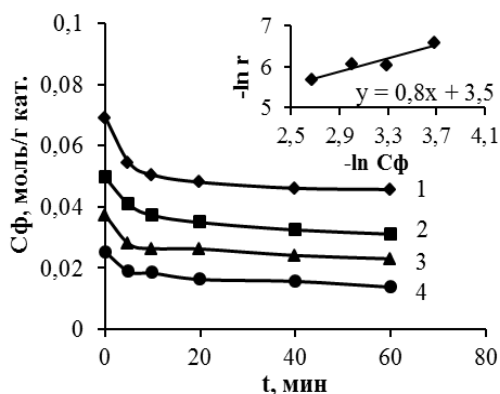


Рис. 3. Изменение концентрации фенола во времени при алкилировании на А-36Д ($T = 383 \text{ K}$, $\Phi:\text{Al} = 6:1$). Количество катализатора, %масс: 1 – 10 %, 2- 15 %, 3- 20%, 4 – 25 %. На вставке - зависимость натурального логарифма скорости от натурального логарифма концентрации фенола для определения порядка реакции по фенолу

Fig. 3. Change in phenol concentration over time during alkylation on Amberlyst 36 dry ($T = 383 \text{ K}$, $\text{Ph}:\text{Al} = 6:1$). The quantity of catalyst, % mass: 1 – 10 %, 2- 15 %, 3- 20%, 4 – 25 %. The insert shows the dependence of the natural logarithm of the rate on the natural logarithm of the phenol concentration to determine the order of the reaction for phenol

При определении кинетических характеристик процессов алкилирования, этерификации спиртов на гетерогенных катализаторах в большинстве работ используют предположение о том, что сульфокатиониты можно рассматривать как иммобилизованные гомогенные катализаторы [12-18]. Поэтому для обработки экспериментальных результатов использовали модель, основанную на законе действующих масс. Сравнение проводили по начальным скоростям изменения концентрации фенола [моль/г катализатора] в реакционной массе во времени. Для математической обработки экспериментальных данных и оценки наблюдаемых

констант, входящих в обобщенную модель процесса алкилирования фенола, использовали метод Рунге-Кутты [19]. Экспериментальные данные, полученные на А-36Д и Т-66 ($T = 383 \text{ K}$, $\Phi:\text{Al} = 6:1$), приведены на рис. 3, 4.

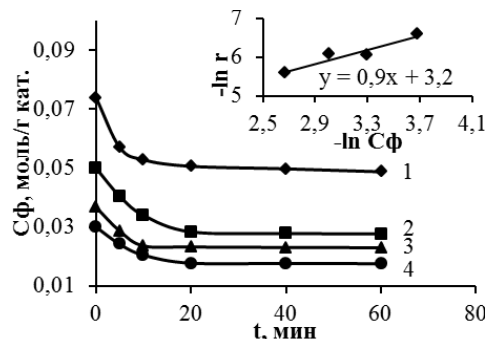


Рис. 4. Изменение концентрации фенола во времени при алкилировании на Т-66 ($T = 383 \text{ K}$, $\Phi:\text{Al} = 6:1$). Количество катализатора, %масс: 1 – 10 %, 2- 15 %, 3- 20%, 4 – 25 %. На вставке - зависимость натурального логарифма скорости от натурального логарифма концентрации фенола для определения порядка реакции по фенолу

Fig. 4. Change in phenol concentration over time during alkylation on Tulsion T-66 ($T = 383 \text{ K}$, $\text{Ph}:\text{Al} = 6:1$). The quantity of catalyst, % mass: 1 – 10 %, 2- 15 %, 3- 20%, 4 – 25 %. The insert shows the dependence of the natural logarithm of the rate on the natural logarithm of the phenol concentration to determine the order of the reaction for phenol

На основании экспериментальных данных, приведенных на рис. 3 и 4, оценены значения кинетических характеристик и технологических показателей изученного процесса алкилирования фенола на катализаторах А-36Д и Т-66 (табл. 2).

Таблица 2

Результаты экспериментальных данных ($T=383 \text{ K}$)
Table 2. The results of the experimental data

Значение	Катализатор	
	А-36Д	Т-66
Порядок по фенолу	0,804	0,966
Энергия активации, кДж/моль	$26,53 \pm 3,2$	$14,64 \pm 1,89$
k_0 , мин ⁻¹	$8,4 \cdot 10^4$	$0,2 \cdot 10^4$
Конверсия фенола ($\Phi:\text{al} = 6:1$; 20 мин)	42-47	55-57
Количество моноалкилфенолов на прореагировавший фенол	96-97	97,3-98,5
Соотношение изомеров <i>o</i> : <i>n</i> -	1,58	1,48
Расходные коэффициенты по фенолу тонна на тонну целевого продукта	1,2	0,9
Количество побочных, %		
	- диалкилфенолов	1,74
- эфир	2,25	1,10

ВЫВОДЫ

Выполнен термодинамический анализ алкилирования фенола альфа-олефинами (C16-C18) в температурном интервале 383–408 К. Установлено, что при эквимольном соотношении реагентов равновесная конверсия фенола составляет 99,8–98,4%; равновесный выход суммы целевых *o*- и *n*-моноалкилфенолов не превышает 55–60%. Количество побочных: диалкилфенолов и алкилфенилового эфира возрастает с повышением температуры. Для увеличения равновесного выхода моноалкилфенолов до 97–98% необходимо поддерживать в реакционной смеси 4–6 кратный мольный избыток фенола по отношению к олефинам.

Кинетические исследования процесса алкилирования фенола альфа-олефинами, проведенные на макропористых сульфокатионитах: Т-66 и А-36Д в интервале температур 383–408 К, при 6-ти кратном мольном избытке фенола по отношению к олефинам и концентрации катализатора 10–25% показали, что в одинаковых условиях скорость реакции на Т-66, имеющем большие размеры диаметра и объема пор, в 1,6–1,7 раза выше, чем на А-36Д; селективность по целевым монозамещенным продуктам составляет 97–98,5% при конверсии на Т-66 55–57%; на А-36Д – 42–47%, наблюдаемая энергия активации составила (кДж/мол): 14,64±1,9 и 26,53±3,2 (соответственно).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фомин В.Н., Котов С.В., Зерзева И.М., Тимофеева Г.В., Тарасов А.В., Терехин А.А., Котова Н.С., Моисеев И.К.** Оптимизация алкилфенолов – полупродуктов при производстве присадок на макропористом сульфокатионите «Amberlyst 36 dry». *Катализ в пром-ти*. 2011. №1. С. 25–29.
2. **Котова Н.С., Тимофеева Г.В., Крылов Н.Ф., Терехин А.А.** Разработка научных основ технологии получения моющей присадки к бензинам. *Науч.-технич. вестн. ОАО «Роснефть»*. 2009. № 3. С. 43–46.
3. **Климентова Г.Ю., Хайдаров А.Ф., Маврин В.Ю., Исхакова И.И., Гаптенганиева И.И.** Получение, физико-химические и эксплуатационные свойства алкилсалицилатов лития. *Вестн. технолог. ун-та*. 2011. Т. 21. № 8. С. 40–43.
4. **Котов С.В., Тимофеева Г.В., Котова Н.С., Тарасов А.В., Зерзева И.М.** Сравнение каталитической активности сульфокатионитов в синтезе алкил (C16-C18)-фенолов – полупродуктов производства присадок. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2013. № 4. С. 40–43.
5. **Покровская С.В., Факеев А.В., Садовская К.А., Антух К.П.** Совершенствование процесса алкилирования фенола тетрамерами пропилена на макропористых сульфокатионитах в ООО «ЛЛК-Нафтан». *Вестн. Полоцк. гос. ун-та. Сер. В: Пром-ть. Приклад. науки*. 2016. № 11. С. 101–107.
6. **McMaster M.C.** HPLC: A Practical User's Guide. Wiley online library. 2007. 256 p. DOI: 10.1002/0470079096.
7. **Лебедев А.Т.** Масс-спектрометрия в органической химии. Москва: Техносфера. 2015. 704 с.
8. **Чернышов Д.А., Нестерова Т.Н., Таразанов С.В.** Равновесные превращения нонилфенолов на сульфокатионитах. *Бутлеров. сообщ.* 2012. Т. 31. № 9. С. 113–118.
9. **Krymkin N.Yu., Shakun V.A., Nesterova T.N., Naumkin P.V., Shuraev H.V.** Theory and practice of alkylphenols synthesis: octylphenols. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. N 37. P. 9829–9839. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02067.
10. **Нестерова Т.Н., Нестеров И.А.** Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования. Самара: Изд-во Самар. науч. центра РАН. 2009. 580 с.
11. **Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Саркисова В.С.** Прогнозирование свойств органических соединений. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2006. 240 с.

REFERENCES

1. **Fomin V.N., Kotov S.V., Zerzeva I.M., Timofeeva G.V., Tarasov A.V., Terekhin A.A., Kotova N.S., Moiseev I.K.** Optimization of alkylphenols-intermediates in the production of additives on macroporous sulfocationite "Amberlyst 36 dry". *Katal. Prom.* 2011. N 1. P. 25–29 (in Russian).
2. **Kotova N.S., Timofeeva G.V., Krylov N.F., Terekhin A.A.** Development of scientific bases of technology of receiving the washing additive to gasoline. *Nauch.-Tekhnich. Vestn. Rosneft*. 2009. N 3. P. 43–46 (in Russian).
3. **Klimentova G.Yu., Khaydarov A.F., Mavrin V.Yu., Iskhakova I.I., Gaptenganiyeva I.I.** Preparation, physicochemical and operational properties of lithium alkylsalicylates. *Vestn. Tekhnolog. Un-ta*. 2011. V. 21. N 8. P. 40–43 (in Russian).
4. **Kotov S.V., Timofeeva G.V., Kotova N.S., Tarasov A.V., Zerzeva I.M.** Comparison of the catalytic activity of sulfocationites in the synthesis of alkyl (C16-C18)phenols – intermediates of additive manufacturing. *Neftepererab. Neftekhim*. 2013. N 4. P. 40–43 (in Russian).
5. **Pokrovskaya S.V., Fadeev A.V., Sadovskaya K.A., Antukh K.P.** Improvement of phenol alkylation process by propylene tetramers on macroporous sulfocationites in LLK-Naftan. *Vestn. Polotsk. Gos. Un-ta. Ser. B: Prom-t'. Priklad. Nauki*. 2016. N 11. P. 101–107 (in Russian).
6. **McMaster M.C.** HPLC: A Practical User's Guide. Wiley online library. 2007. 256 p. DOI: 10.1002/0470079096.
7. **Lebedev A.T.** Mass spectrometry in organic chemistry. M.: Tekhnosfera. 2015. 704 p. (in Russian).
8. **Chernyshov D.A., Nesterova T.N., Tarazanov S.V.** Equilibrium transformations of nonylphenols on sulfocationites. *Butlerov. Soobshch.* 2012. V. 31. N 9. P. 113–118.
9. **Krymkin N.Yu., Shakun V.A., Nesterova T.N., Naumkin P.V., Shuraev H.V.** Theory and practice of alkylphenols synthesis: octylphenols. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. N 37. P. 9829–9839. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02067.
10. **Nesterova T.N., Nesterov I.A.** Critical temperatures and pressures of organic compounds. Analysis of the state of the database and development of forecasting methods. Samara: Izd-vo Samar. nauch. tsentra RAN. 2009. 580 c. (in Russian).
11. **Nesterova T.N., Nesterov I.A., Sarkisova V.S.** Prediction of properties of organic compounds. Samara: Samar. Gos. Tekh. Un-t. 2006. 240 p. (in Russian).

12. Долуда В.Ю., Сидоров А.И., Сульман Э.М., Латыпова А.Р., Филиппов Д.В., Лефедова О.В. Синтез, структура и каталитические свойства наноструктурированных Pd материалов в каталитической гидрогенизации *p*-нитроанилина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 60–68. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.6041.
13. Котов С.В., Наумкин П.В., Нестерова Т.Н., Котова Н.С., Гусева И.А., Тарасов А.П. Кинетика алкилирования фенола 1-гексадецемом на сульфокатионите TULSION-66 MPDry. *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 30. DOI: 10.7868/S0028242115050081.
14. Чернышов Д.А., Нестерова Т.Н., Наумкин П.В. Кинетика алкилирования фенола 1-ноненем на сульфокатионите Amberlyst 36 dry в условиях действующего производства. *Бутлеров. сообщ.* 2012. Т. 31. № 9. С. 119-125.
15. Qu Y., Peng S., Wang S., Zhang Z., Wang J. Kinetic study of esterification of lactic acid with isobutanol and n-butanol catalyzed by ion-, exchange resins. *Chin. J. Chem. Eng.* 2009. V. 17. N 5. P. 773-780. DOI: 10.1016/S1004-9541(08)60276-1.
16. Kolah A.K., Astana N.S., Vu D.T., Lira C.T., Miller D.J. Reaction kinetics for the heterogeneously catalyzed esterification of succinic acid with ethanol. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. N 15. P. 5313-5317. DOI: 10.1021/ie0706616.
17. Mittal A., Nair S., Deshmukh K. The kinetic comparison study of catalytic esterification of butyric acid and ethanol over amberlyst 15 and indion-190 resins. *Internat. J. Innovate. Res. Sci., Eng. Technol.* 2015. V. 4. N 7. P. 5860-5867. DOI: 10.15680/IJIRSET.2015.0407063.
18. Tsai Y. T., Lin M.-m., Lee M.-J. Kinetics of heterogeneous esterification of glutaric acid with methanol over Amberlyst 35. *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* 2011. V.42. N 2. P. 271-277. DOI: 10.1016/j.jtice.2010.07.010.
19. Валов А.В. Численные методы решения уравнений для инженеров. Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ. 2012. 110 с.
20. Sulman E.M., Valetsky P.M., Sulman M.G., Bronstein L.M., Sidorov A.I., Doluda V.Y., Matveeva V.G. Nanosized catalysts as a basis for intensifications of technologies. *Chem. Eng. Proc. Proc. Intens.* 2011. V. 50. N 10. P. 1041-1053. DOI: 10.1016/j.ccep.2011.05.017.
21. Doluda V.Y., Stepacheva A.A., Lakina N.V., Molchanov V.P., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Correction to: Catalytic performance of the modified H-ZSM-5 zeolite in methanol transformation to hydrocarbons. *Reaction Kinet. Mechanisms Catal.* 2018. V. 124. N 2. P. 823. DOI: 10.1007/s11144-018-1381-5.
12. Doluda V.Yu., Sidorov A.I. Si, Sulman E.M., Latypova A.R., Filippov D.V., Lefedova O.V. Synthesis, structure and catalytic properties of Pd nanostructured materials in *p*-nitroaniline catalytic hydrogenation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P. 60-68. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.6041.
13. Kotov S.V., Naumkin P.V., Nesterova T.N., Kotova N.S., Guseva I.A., Tarasov A.P. Kinetics of phenol alkylation by 1-hexadecene on sulfocationite TULSION-66 MP Dry. *Neftekhimiya*. 2016. V. 56. N 1. P. 30 (in Russian). DOI: 10.7868/S0028242115050081.
14. Chernyshov D.A., Nesterova T.N., Naumkin P.V. Kinetics of alkylation of phenol by 1-nonene on sulfocationite Amberlyst 36 dry in the conditions of the current production. *Butlerov. Soobshch.* 2012. V. 31. N 9. P. 119-125 (in Russian).
15. Qu Y., Peng S., Wang S., Zhang Z., Wang J. Kinetic study of esterification of lactic acid with isobutanol and n-butanol catalyzed by ion-, exchange resins. *Chin. J. Chem. Eng.* 2009. V. 17. N 5. P. 773-780. DOI: 10.1016/S1004-9541(08)60276-1.
16. Kolah A.K., Astana N.S., Vu D.T., Lira C.T., Miller D.J. Reaction kinetics for the heterogeneously catalyzed esterification of succinic acid with ethanol. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. N 15. P. 5313-5317. DOI: 10.1021/ie0706616.
17. Mittal A., Nair S., Deshmukh K. The kinetic comparison study of catalytic esterification of butyric acid and ethanol over amberlyst 15 and indion-190 resins. *Internat. J. Innovate. Res. Sci., Eng. Technol.* 2015. V. 4. N 7. P. 5860-5867. DOI: 10.15680/IJIRSET.2015.0407063.
18. Tsai Y. T., Lin M.-m., Lee M.-J. Kinetics of heterogeneous esterification of glutaric acid with methanol over Amberlyst 35. *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* 2011. V.42. N 2. P. 271-277. DOI: 10.1016/j.jtice.2010.07.010.
19. Valov A.V. Numerical methods for solving equations for engineers. Chelyabinsk: Izd. tsentr YuUrGU. 2012. 110 p. (in Russian).
20. Sulman E.M., Valetsky P.M., Sulman M.G., Bronstein L.M., Sidorov A.I., Doluda V.Y., Matveeva V.G. Nanosized catalysts as a basis for intensifications of technologies. *Chem. Eng. Proc. Proc. Intens.* 2011. V. 50. N 10. P. 1041-1053. DOI: 10.1016/j.ccep.2011.05.017.
21. Doluda V.Y., Stepacheva A.A., Lakina N.V., Molchanov V.P., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Correction to: Catalytic performance of the modified H-ZSM-5 zeolite in methanol transformation to hydrocarbons. *Reaction Kinet. Mechanisms Catal.* 2018. V. 124. N 2. P. 823. DOI: 10.1007/s11144-018-1381-5.

Поступила в редакцию 12.12.2019

Принята к опубликованию 06.05.2020

Received 12.12.2019

Accepted 06.05.2020