

В ходе выполнения проекта по Соглашению о предоставлении субсидии от 23 октября 2014 г № 14.607.21.0083 с Минобрнауки России в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка технологии получения фильтрационных мембран на основе нанопористых полимерных материалов для выделения и рециркуляции гомогенных катализаторов в процессах гидроформилирования для нефтехимии и органического синтеза» на этапе № 1 в период с 23 октября по 31 декабря 2014 г. Выполнялись следующие работы:

- По п.1.1 ПГ: Выполнен аналитический обзор информационных источников.
- По п.1.2 ПГ: Проведены патентные исследования в соответствии ГОСТ Р 15.011-96 в области выделения и рециркуляции гомогенных катализаторов в процессах гидроформилирования для нефтехимии и органического синтеза.
- По п.1.3 ПГ: Сделаны выбор и обоснование направления исследований.
- По п.1.4 ПГ: Разработана эскизная конструкторская документация на лабораторный стенд для получения нанофильтрационных мембран на основе нанопористых полимерных материалов.
- По п.1.5 ПГ: Разработан лабораторный регламент получения нанопористых полимерных материалов.
- По п.1.6 ПГ: Разработана программа и методики испытаний экспериментальных образцов нанопористых полимерных материалов.
- По п.1.7 ПГ: Разработан лабораторный регламент синтеза лигандов.
- По п.1.8 ПГ: Разработана программа и методики испытаний перспективных гомогенных катализаторов гидроформилирования нефтехимии и органического синтеза.
- По п.1.9 ПГ: Нарботаны экспериментальные образцы лигандов для перспективных катализаторов гидроформилирования для нефтехимии и органического синтеза.
- По п.1.10 ПГ: Выполнены работы по обоснованию, выбору и приобретению материалов для синтеза нанопористых полимерных материалов.
- По п.1.11 ПГ: Проведены исследования по наработке мономеров для синтеза нанопористых полимерных материалов.
- По п.1.12 ПГ: Проведены исследования по синтезу компонентов комплексов – перспективных катализаторов.
- По п.1.13 ПГ: Разработаны методики анализа продуктов реакции гидроформилирования.

При этом были получены следующие результаты:

1. Аналитический обзор литературы включает более 200 источников, 64 из которых относятся к периоду 2009 – 2014 г.г. Показано, что в настоящее время активно исследуется внедрение процесса нанофильтрации органических сред в различные области промышленности. Перспективным

представляется внедрение НФОС для отделения гомогенных катализаторов, что позволит не только снизить затраты, но и использовать новые, перспективные типы реагентов и катализаторов, использование которых ранее было экономически неоправданно из-за невозможности их эффективного отделения и рециркуляции. Перспективным направлением является создание мембран на основе 1,2-дизамещенных ацетиленов, основным представителем которых является ПТМСП, так как такие материалы обладают самыми высокими значениями неравновесного свободного объема и, как следствие, большой нанопористостью. Отмечается, что геометрическая структура макромолекул может различаться в зависимости от условий синтеза полимеров. Кроме того, путём введения в полимер различных функциональных групп можно повысить устойчивость полимера к растворению и набуханию. Большой интерес представляет сополимеризация 1,2-дизамещенных ацетиленов со фтор-содержащими мономерами. В результате могут быть получены мембранные материалы, сочетающие высокий уровень проницаемости с характерной для фторсодержащих полимеров устойчивостью к растворению и набуханию в органических веществах и высокой селективностью выделения некоторых компонентов.

2. При проведении патентных исследований рассмотрены более 500 охранных документов, из которых по теме исследований отобраны 37. Для выделения катализаторов применяют различные методы, такие как дистилляция, экстракция и декантация, разделение с использованием многофазных систем, состоящих из двух и более фаз или становящиеся такими при определенных условиях, используют ионные жидкости, а также применяют различные мембраны и фильтры. Во многих методах отделение катализатора от конечных продуктов предполагает отгонку и часто сопровождается его частичной или полной дезактивацией. Дистилляция как метод отделения катализатора от продуктов реакции ведет к быстрому разрушению каталитически активного комплекса. Часть металла переходит в каталитически неактивную форму. Как следствие, сохранение активности и селективности требует добавления дополнительных количеств дорогостоящего лиганда. Для альдегидов C10 и выше перегонка требует применения вакуума, поскольку при дистилляции при атмосферном давлении указанные продукты частично разлагаются. Методы экстракции и декантации менее энергозатратны, чем перегонка и не ведут к дезактивации, однако не позволяют создавать непрерывные процессы и осложнены проблемами массопереноса и потерей части лиганда при экстракции. Поэтому единственным практически значимым решением данной проблемы является применение фильтрационных способов разделения, позволяющих удерживать каталитические системы при одновременном прохождении продуктов реакции и растворителя через полупроницаемую мембрану. Активные исследования в области выделения и рециркуляции гомогенных катализаторов свидетельствуют об актуальности этой проблемы. В связи с этим представляется перспективным использование фильтрационных

мембран на основе нанопористых полимерных материалов для выделения и рециркуляции гомогенных катализаторов в процессах гидроформилирования. Перспективным классом мембранных материалов являются высокопроницаемые полимерные стекла (например, полиацетилены, полинонборнены, семейство полимеров РІМ), которые представляют собой нанопористые материалы.

3. Основываясь на анализе научно-технической литературы в области синтеза нанопористых полимерных материалов, исследования должны вестись в направлении выбора условий получения нанопористых мембранных материалов на основе поли-1-триметилсилипропина и сополимеров ТМСР с 1-(3,3,3-трифторпропилдиметилсиллил)-1-пропином, имеющих смешанную геометрическую структуру с преимущественным содержанием транс-структур.

4. В процессе разработки эскизного проекта на лабораторный стенд для получения нанопористых мембран на основе нанопористых полимерных материалов в составе стенда применено оригинальное устройство одностороннего нанесения мембранного покрытия, лишенное краевых дефектов и легко управляемого по толщине.

5. Лабораторный регламент получения нанопористых полимерных материалов, требуемых для создания сплошного селективного фильтрационного слоя путем формования из раствора полимера по сухому способу, содержит методику получения образцов нанопористых полимерных материалов - поли(1-триметилсиллил-1-пропина) и сополимеров поли-1-триметилсиллил-1-пропина, 3,3,3-трифторпропилдиметилсиллил-1-пропина (ТФРС-со-ТМСР).

6. Программа и методики испытаний экспериментальных образцов нанопористых полимерных материалов поли-(1-триметил-1-пропина) и сополимеров поли-1-триметилсиллил-1-пропин-со-3,3,3-трифторпропилдиметилсиллил-1-пропина включает исследование, оценку и подтверждение соответствия характеристик материалов всем требованиям ТЗ. В соответствии с этим определяются: температура стеклования экспериментальных образцов, характеристическая вязкость, общая пористость.

7. Разработан лабораторный регламент синтеза лигандов на основе каликсаренов и дипиррометенов для перспективных катализаторов гидроформилирования. На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований, с использованием литературных данных и оригинальных синтетических разработок был разработан лабораторный регламент синтеза фосфорсодержащих лигандов на основе каликсаренов и дипиррометенов.

8. Программа и методики испытаний перспективных гомогенных катализаторов предназначена для комплексов родия с каликсареновыми (L1S L2S2) лигандами и комплексов родия с бис(2-[[4-(дифенилфосфорил)фенил](2Н-пиррол-2-илиден-Н)метил]-1Н-пиррол-Н-1-ил)цинком) (Фос-ДП-цинком) и (бис(2-[[4-(дифенилфосфорил)фенил](2Н-

пиррол-2-илиден-N)метил]-1Н-пиррол-N-1-ил)кобальтом) и (Фос-ДП-кобальтом) и включает в себя исследование характеристик, согласно требованиям ТЗ и лабораторных регламентов получения катализаторов, а также оценку соответствия полученных результатов требованиям ТЗ. В соответствии с документом измерение размера каталитического комплекса проводится методом ЯМР DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) – измеряется гидродинамический радиус исследуемого образца и гидродинамический радиус вещества - метки. Если полученное значение гидродинамического радиуса ( $Rh$ ) равно или превышает таковое для вещества-метки (ПЭГ-5000 ( $Rh = 2.29$  нм) или поливинилпирролидон  $Rh = 2.16$  нм), то образец будет признан прошедшим испытание. Диапазон стабильной работы катализатора определяется путем проведения каталитических экспериментов – от трёх до семи – при давлении синтез-газа 5 и 100 атм. и температурах 50 и 120 °С, а также в произвольных промежуточных точках этого диапазона. За показатель активности принимается конверсия гексена-1 за три часа. Для признания работы катализатора стабильной разница в показателях его активности не должна превышать 10%. Удельная активность катализатора при превращении гексена определяется путём расчета частоты оборотов реакции (TON). Если полученное значение  $TON \geq 1000$  час<sup>-1</sup>, то активность катализатора будет признана удовлетворяющей ТЗ. Селективность по альдегиду нормального строения определяется путем вычисления отношения выхода н-гептанола к суммарному выходу альдегидов, умноженному на 100%. Для успешного прохождения испытания этот показатель должен быть не менее 75%.

9. Нарботаны экспериментальные образцы лигандов для перспективных катализаторов гидроформилирования для нефтехимии и органического синтеза в количестве: 1,2 г фосфорсодержащего лиганда на основе каликсаренов  $L_1S$ ; 1,3 г фосфорсодержащего лиганда на основе каликсаренов  $L_2S_2$ ; 1,007 г лиганда на основе дипиррометенов Фос-ДП-цинк; 0,977 г лиганда на основе дипиррометенов Фос-ДП-кобальт. Нарботка осуществлялась, в том числе, с использованием оригинальных подходов. Фосфиновые лиганды дипиррометенового строения – 5-(4-дифенилфосфинофенил)дипиррометены синтезированы впервые.

10. Для синтеза нанопористых полимерных материалов требуются катализаторы, сокатализаторы, растворители, осадители, необходимые для выделения полимеров, и некоторые вспомогательные вещества, используемые для доочистки мономеров и растворителей. Главным критерием выбора закупаемых реактивов является высокое содержание массовой доли основного вещества. Поэтому из каталогов химических реагентов были выбраны и приобретены реактивы с содержанием основного вещества  $\geq 99$  %.

11. Для наработки мономеров для синтеза нанопористых полимерных материалов 1-триметилсилил-1-пропина, 3,3,3-трифторпропилдиметилсилил-1-пропина высокой степени чистоты была использована модифицированная методика магнийорганического синтеза, позволяющая получать мономер-

сырец с минимальным содержанием примеси дисилоксана, образующего азеотроп с целевым продуктом, что приводит к большим потерям целевого мономера. Используемая методика позволила эффективно с высоким выходом наработать мономеры, не содержащие дисилоксан, с чистотой 99.99%.

12. Исследования по синтезу компонентов комплексов – перспективных катализаторов – включали синтез каликсареновых и дипиррометеновых компонентов комплексов. Впервые синтезированы фосфиновые лиганды дипиррометенового строения – 5-(4-дифенилфосфинофенил)дипиррометены, а также получены их ранее неизвестные комплексы с кобальтом и цинком.

13. Разработанная методика анализа продуктов реакции гидроформилирования предназначена для количественного определения продуктов реакции гидроформилирования гексена-1 методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ), определения конверсии субстрата и селективности по нормальному альдегиду. Хроматографический анализ исследуемой пробы составляет 27 минут.

Комиссия Минобрнауки России признала обязательства по Соглашению на отчетном этапе исполненными надлежащим образом.