

УДК: 547.313;547.281;546.97

## ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ В НЕФТЕХИМИИ И ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ: РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА И РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ РЕЦИРКУЛЯЦИИ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ (ОБЗОР)

© 2015 г. Д. Н. Горбунов<sup>1</sup>, А. В. Волков<sup>2</sup>, Ю. С. Кардашева<sup>1</sup>,  
А. Л. Максимов<sup>1</sup>, Э. А. Караханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: suskab\_91@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2015 г.

В обзоре описаны способы отделения и рециркуляции гомогенных катализаторов гидроформилирования, используемых в промышленности; рассмотрены перспективные исследования, посвященные разработке новых лигандов, выбору системы растворителей. Обозначена роль наночистот на мембранах как одного из возможных способов отделения гомогенного катализатора из реакционной смеси.

**Ключевые слова:** гидроформилирование, гомогенный катализ, рециркуляция катализатора, мембранная наночистота.

DOI: 10.7868/S0028242115060040

Использование металлокомплексного катализа имеет широчайшее применение в нефтехимических процессах, в тонком органическом синтезе, в фармацевтике, в частности, для производства продуктов с высокой добавленной стоимостью на основе олефинов в процессе гидроформилирования (оксо-синтеза). Процессы оксо-синтеза, представляющие собой реакцию алкена с синтез-газом в присутствии гомогенного катализатора [1], являются наиболее крупнотоннажными и динамически развивающимися среди всех направлений нефтехимического синтеза, использующих гомогенный металлокомплексный катализ [2–4]. Продукты оксо-синтеза, альдегиды, вследствие “химической универсальности” альдегидной группы являются ценным сырьем для синтеза спиртов, производных карбоновых кислот, продуктов альдольной конденсации, аминов. Важной характеристикой гомогенных реакций, катализируемых комплексами металлов, является то, что их удается провести почти без образования побочных продуктов с селективностью, близкой к 100%. Однако, наряду с неоспоримыми достоинствами, гомогенный катализ имеет и ряд недостатков, которые, прежде всего, связаны с трудностью выделения металлокомплексного катализатора из реакционной смеси и его последующего использования. Это, в свою очередь, препятствует более широкому применению гомогенных катализаторов, так как, например, при получении

биологически активных соединений, используемых в качестве лекарств, недопустимо содержание даже следовых количеств металла в конечном продукте. Если обратиться к промышленным процессам, то, при стоимости родия 160 €/г, дезактивация катализатора вследствие разрушения металлоорганического комплекса или потери катализатора за счет его уноса с продуктами реакции представляет собой серьезную экономическую проблему. Стоит отметить, что родий, являясь благородным металлом, в нулевой степени окисления имеет склонность к агрегации и образованию кластеров, которые могут достигать значительных размеров, что приводит к их адгезии к стенкам реактора, формированию пленок на поверхности стен установки. В традиционных условиях гидроформилирования были обнаружены димеры и гексакарбонилы родия  $Rh_6(CO)_{16}$ , что подтверждает сильные взаимодействия между его атомами [5, 6]. Немодифицированный карбонил-родиевый катализатор стабилизируется только молекулами CO, что требует использования повышенного парциального давления монооксида углерода (до 20 МПа). В присутствии фосфорсодержащих лигандов, давление может быть снижено до 0.1–5 МПа. Помимо этого, предотвратить “слипание” родия можно при использовании высокого соотношения лиганд/Rh, при низкой концентрации родия, использовании хелатирующих лигандов, пони-

жении температуры. Имеет место и физическая потеря родия, его унос с продуктом в газообразной или жидкой фазе, то есть его “выщелачивание”. Таким образом, поиск новых путей выделения и рециркуляции гомогенных катализаторов представляется собой крайне важной и актуальной задачей на сегодняшний день.

Для решения задачи рециркуляции гомогенных катализаторов в настоящее время рассматривается несколько основных направлений, которые нацелены на создание систем “каталитически активный комплекс – реакционная среда”, специально адаптированных к тому или иному методу отделения катализатора от продукта реакции [7–10].

Сшивка каталитически активного комплекса с нерастворимой подложкой малых размеров на основе неорганических или полимерных материалов обеспечивает легкость выделения катализатора методами фильтрации [11]. Недостатком данного метода является понижение активности каталитической системы в результате обрыва химической связи с подложкой и растворением фрагментов катализатора в реакционной смеси (личинг). Сшивка каталитически активного комплекса с растворимой подложкой (линейные полимеры, дендримеры) [12] обеспечивает увеличение эффективности процесса по сравнению с использованием нерастворимых подложек, так как в данном случае каталитические центры практически равномерно распределены во всей системе. При этом растворимые каталитические комплексы могут быть также выделены с помощью ультра или нанофильтрации.

Принцип использования мультифазных систем основан на том, что катализатор и продукты реакции, растворяющиеся в разных несмешивающихся фазах, разделяются путем декантации. Технологии Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (гидроформирование пропилена) и Kuraray (гидроформирование аллилового спирта) представляют собой примеры промышленной реализации крупнотоннажных процессов, использующих двухфазные системы [13, 14]. В SHOP-процессе (Shell) получения олефинов используются неводные двухфазные системы [15]. В то же самое время, с учетом того, что чаще всего исходные соединения и продукты реакции ограниченно или плохо растворимы в фазе, содержащей гомогенный катализатор, наблюдается заметное снижение скорости реакции.

Применение нанофильтрационных способов разделения позволяет задерживать гомогенные катализаторы, в том числе и металлоорганические комплексы, с молекулярными массами от 300–400 г/моль при одновременном прохождении про-

дуктов реакции и растворителя через мембрану [16]. Преимущество данного подхода заключается в том, что оптимизированный каталитический комплекс на основе переходных металлов может использоваться напрямую без дополнительных модификаций (например, сшивка с растворимой или нерастворимой подложкой). Комбинация химического реактора с блоком нанофильтрационно-го разделения (концентрирования) позволяет выделять гомогенные катализаторы в активной форме и повторно использовать (рециркулировать) их в химическом процессе. Процесс разделения может осуществляться либо в непрерывном режиме (одновременно с протеканием химической реакции в реакторе), либо в полунепрерывном режиме, при котором реакционная смесь поступает в нанофильтрационный блок после завершения химической реакции и выделенный катализатор заново загружается в реактор.

Настоящий обзор посвящен существующим методам решению проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов в процессе гидроформирования.

## 1. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОФОРМИРОВАНИЯ

Кобальтовые катализаторы применяются в промышленных процессах гидроформирования с 1950-х. Промышленные установки, созданные для проведения процессов с участием кобальтовых катализаторов, в ходе развития отрасли модифицировались, различные компании предлагали свой вариант технологического оформления с учетом получаемого спектра продуктов. В процессе решения задачи отделения и рецикла катализатора сформировалось три основных подхода [17]: 1) изменение степени окисления кобальта, входящего в состав катализатора  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  гидротермическим воздействием или путем подачи кислорода, с последующей регенерацией катализатора после отделения продуктов; 2) образование аниона  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  для экстракции кобальта с последующей регенерацией в присутствии кислот; 3) стабилизация катализатора при его модификации лигандом, отделение продуктов дистилляцией. При использовании термически более стабильного каталитического фосфинового комплекса кобальта регенерация осуществляется циркуляцией потока газа или жидкости (чаще всего это высококипящие ди- и тримерные продукты оксо-синтеза), в которой растворены катализатор и лиганд. В этом случае технологическая схема включает в себя блок испарения продуктов и концентрирования раствора, содержащего катализатор [18]. Серьезным прорывом по данному направлению стала разработка родиевых каталитических комплексов, которые

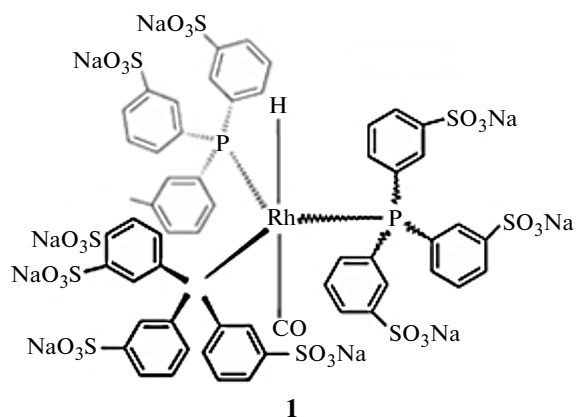
проявляют высокую специфическую активность и обладают термической стабильностью даже в отсутствие повышенного парциального давления CO. Это позволило создать ряд LPO процессов (low pressure oxo-process), когда катализатор не выводится из реактора, а продукт отделяется дистиляцией без изменения условий реакции [19]. Следует отметить, что для растворения катализатора используется более высококипящий растворитель и избыток лиганда. В то же самое время накопление продуктов конденсации в кубовом остатке, необходимость повышения скорости прокачки жидкой фазы и/или использования отдувки газом для увеличения эффективности выделения высококипящих продуктов реакции усложняет процесс и делает его энергозатратным.

В табл. 1 приведены особенности и различия процессов, предложенных ведущими компаниями. Промышленные установки для проведения крупнотоннажного гидроформилирования проектируют, учитывая такие факторы, как полярность субстрата и продукта, их молекулярный вес, растворимость катализатора в той или иной фазе. Так, запатентованы и введены в эксплуатацию установки для гидроформилирования бутена-1 с целью получения пентанала [20], высших разветвленных алкенов с целью получения спиртов-пластификаторов [21–23], высших линейных алкенов для синтеза ПАВ [24], для получения 1,4-бутандиола [25].

## 2. ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ В МЕЖФАЗНЫХ УСЛОВИЯХ

Большим шагом вперед, позволяющим расширить ассортимент производимой продукции, стала разработка каталитических процессов, протекающих в мультифазных системах с участием кобальт- и родийсодержащих катализаторов [44, 45]. Работы по изучению мультифазных процессов начались в 1980-х годах [46], и являются одними из самых актуальных проблем гомогенного катализа. Для проведения таких процессов необходимо, например, использование водорастворимого лиганда для перевода каталитического комплекса в водную фазу. Мультифазный катализ предполагает наличие систем: вода (+ соразтворитель) – органический растворитель, полярная органическая фаза – неполярная органическая фаза, ионная жидкость – органическая фаза и фторорганические соединения – органическая фаза [47, 48]. В качестве полярной фазы для проведения межфазных гомогенных каталитических реакций часто используется вода, что создает особый класс экономически доступных двухфазных процессов. Использование межфазных условий позволяет легко отделить металлокомплексный катализатор от продуктов реакции таким образом, чтобы вернуть его обратно в каталитическую систему [49, 50]. Как

показано [51, 52], разработан экономически выгодный и экологически приемлемый процесс гидроформилирования Ruhrchemie/Rhone-Poulenc [RCH/RP], который был осуществлен в промышленном масштабе в 1984 г., сейчас мощности установок этого процесса превышают 600000 т/год. Данный процесс направлен на получение бутираладегида из пропилена в присутствии родиевого катализатора и лиганда трис[трифенилфосфин-3,3',3''-трисульфоната] натрия (TRPTS) [53].



В 1995 г. запущены установки по получению пентанала из бутена-1 [55, 56]. Возможность разделения катализатора и продуктов в мягких условиях двухфазного катализа и меньшие потери катализатора ( $10^{-6}$  мг/кг продукта) стали основными достоинствами разработанного метода, однако он не может быть экономически выгодно использован в классическом варианте для получения продуктов на основе высших алкенов [57]. Использование легко синтезируемого трис(трифенилфосфинтрисульфоната) натрия TRPTS [58, 59] позволяет перевести родийсодержащий катализатор Уилкинсона в водорастворимую форму (1) с растворимостью около 1 кг (катализатора)/1 л воды. Процессы гомогенного гидроформилирования низших алкенов с участием этого лиганда были подробно изучены [60–65]. При гидроформилировании в присутствии TRPTS селективность в образовании альдегидов достаточно высока. Так, для октена-1 в двухфазной системе в присутствии  $[\text{RhCl}(\text{1,5-cod})]_2$  (cod = циклооктадиен) и натриевой соли TRPTS при  $100^\circ\text{C}$  и давлении 1.5–2.5 МПа содержание линейного альдегида составило 80% [66]. Здесь же стоит отметить, что и эфиры акриловой кислоты, имеющие некоторую растворимость в воде, в условиях двухфазного катализа подвергаются гидроформилированию со скоростью в 2–14 раз превышающей скорость реакции в однофазной системе;

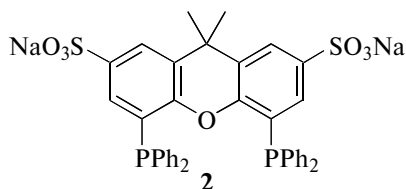
Таблица 1. Характеристика промышленных процессов гидроформилирования

Процесс	Катализатор	Лиганд	$P$ , МПа	$CO : H_2$	$T$ , °C	Отделение катализатора	Сырье	Продукты	Особенности
BASF [26–28]	Кобальтовый, генерирование $HCo(CO)_4$ в генераторе карбонилла, там же восполнение потерь металла; $Co$ : 0.4–0.7% от массы олефина	–	27–30	1 : 1	120–160	Перевод кобальта из формы $Co^-$ в $Co^{2+}$ (в виде формиата или ацетата), концентрирование солей и подача их в генератор карбонилла	Октен-1	Пропен и высшие альдегиды; преимущественно нормального строения (около 70%)	Коррозия оборудования при использовании кислот для извлечения кобальта
Exxon [29–32]	Кобальтовый; $NaCo(CO)_4$ после отделения от продуктов обрабатывают серной кислотой, полученный $HCo(CO)_4$ переносится потоком олефина в реактор; 0.3% от массы олефина	–	25–30	1 : 1.16	160–190	Промывание продуктов гидроформилирования потоком щелочи, перевод кобальта в водорастворимую форму $NaCo(CO)_4$ без изменения условий реакции с помощью следующей экстракцией в водную фазу	Пропен-тример	Альдегиды ряда $C_6$ – $C_{12}$ летучие продукты: 11–13% $C_{10}$ – альдегиды: 72–74%	Все стадии отделения катализатора проводят под повышенным давлением, без изменения степени окисления и координационно-го окружения кобальта; незначительные потери из-за частичного перевода кобальта в форму $Co^{2+}$
Shell [33, 34]	Кобальтовый, фосфин-модифицированный; Восполнение потерь кобальта, лиганда и щелочного агента производят перед повторным использованием каталитической системы; 0.1–0.5 мас. % от массы олефина	Фосфиновый: три- <i>n</i> -бутилфосфин и другие алкил- и циклоалкилфосфины, $P : Co = 1-3 : 1$	4–8	1 : 2	150–190	Дистилляция продуктов с добавлением высококипящих компонентов (дициклоалкилфениловый эфир [16]); возможно осаждение в форме $[Co(CO)_3(PR_3)_2] + [CoCO_4]^-$ с помощью фильтратной	Олефины $C_7$ – $C_{14}$	Спирты $C_7$ – $C_{14}$ (“Добанол”) 2-этилгексанол Ацеталь	Состав продуктов регулируется добавлением в систему КОН или четвертичных алкиламинов

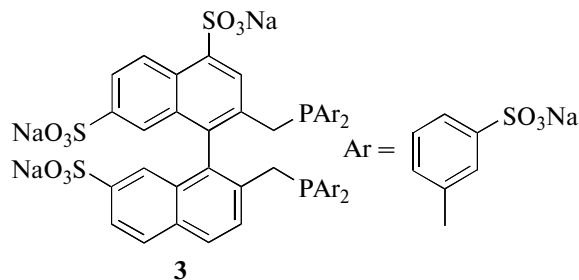
Таблица 1. Окончание

Процесс	Катализатор	Лиганд	$P$ , МПа	$CO : H_2$	$T$ , °C	Отделение катализатора	Сырье	Продукты	Особенности
USS gas recycle process [35–39]	Родиевый, фосфин-модифицированный; Rh: 275 ppm	Трифенил-фосфин (TRP), 7.5 мас. %	1.5–1.8	1 : 5	90–95	Дистилляция бутаналей при рециркуляции газа; катализатор и избыток лиганда растворяются в высококипящих ди- и тримерных продуктах оксо-синтеза	Пропен	Бутаналь, <i>изо</i> -бутаналь, селективность по альдегидам 93%, производительность: 1.5–4 моль альдегидов в час на литр раствора, содержащего катализатор; $n/изо = 10$	Очень сложное технологическое оформление процесса из-за необходимости рециркуляции газа
USS liquid recycle process [40, 41]	Родиевый, фосфин-модифицированный; Rh: 240–270 ppm	TRP 11–12 мас. %	1.8	1 : 1.07	85–90	Из циркулирующего потока жидкости удаляют газы и инертные компоненты, затем, при нагревании, - альдегиды. Жидкость, содержащую катализатор, концентрируют при пониженном давлении и используют повторно		Бутаналь, <i>изо</i> -бутаналь, производительность: 1.5–2 моль альдегидов в час на литр раствора, содержащего катализатор	Альдегиды отделяются в результате двух стадий: дистилляции и концентрирования, затем потоки альдегидов объединяют и выводят; общий поток жидкости в системе подерживают постоянным добавлением новых порций олефина
BASF [42, 43]	Родиевый, фосфин-модифицированный; Rh: 160–190 ppm	TRP 3.5–4.5 мас. % P : Rh = 100 : 1	1.6	45 : 55	110	Катализатор и избыток лиганда растворяются в высококипящих ди- и тримерных продуктах оксо-синтеза, альдегиды испаряются при циркуляции газа, затем конденсируются и выво-		Бутаналь, <i>изо</i> -бутаналь, производительность: 0.063–0.072 кг альдегидов в час на литр раствора, содержащего катализатор	Как и в USS процессе, для отделения продуктов от катализатора используют рециркуляцию газа

катализатором этого процесса служит родиевый комплекс с лигандом TPPTS [67]. Водорастворимые фосфины применялись [68] для гидроформилирования метилакрилата в соответствующий  $\alpha$ -альдегид, выход составил 80% с селективностью около 100% по разветвленному продукту. Как сообщается [69], использование сульфопроизводного фосфина (2) способствовало высокой конверсии тетрадецена-1 в реакции гидроформилирования.

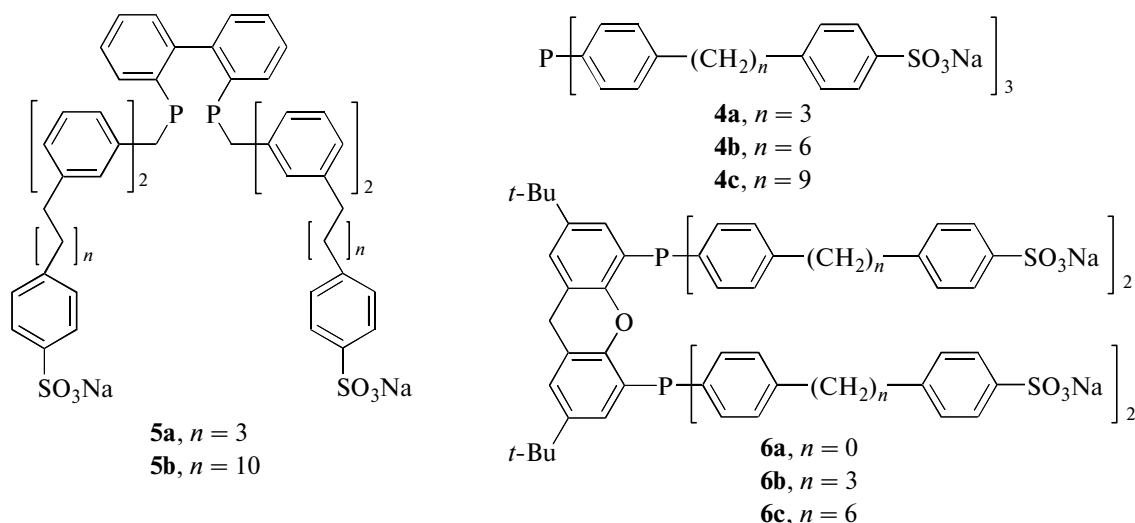


Удалось достичь высокой скорости реакции и селективности по альдегиду линейного строения: соотношение *n/изо* составило 49. Электронодонорные водорастворимые фосфины типа  $P[CH_2]_x C_6H_4-n-SO_3Na$ , ( $x = 1, 2, 3, 6$ ) были использованы для генерации родиевых катализаторов гидроформилирования октена-1 [70]. Сообщается, что при низком соотношении L/Rh конверсия октена-1 возрастает с числом метиленовых групп, и при этом активности разработанных катализаторов в 2–4 раза выше, чем у родиевого катализатора с лигандом TPPTS. Бидентатный лиганд BINAS (3) повышает активность каталитической системы примерно в 10 раз по сравнению с системой Rh-TPPTS, а соотношение лиганд:родий равное 7 : 1 позволяет получить продукты с соотношением *n/изо* = 49, тогда как подобное соотношение для TPPTS (*n/изо* = 24) достигается лишь при значительном избытке TPPTS (TPPTS/Rh = 80/1) [71–76]. В работе [77] авторы проводили региоселективное гидроформилирование октена-1 с применением биядерного прекурсора  $[Rh_2(\mu-S^1Bu)_2(CO)_2(TPPTS)_2]$ , селективность по *n*-продукту составила 100%. Электронодонорные фосфорсодержащие сульфированные лиганды типа  $R_nP(C_6H_4-m-SO_3Na)_2$  ( $n = 0, 1, 2$ ; R = Me, Bu, Cp) были исследованы в работе [78], где гидроформилирование октена-1 проводилось в условиях межфазного катализа с последующей сепарацией  $Co_2(CO)_8$  и  $HCo(CO)_4$ ; при этом авторам удалось достичь хорошего отделения кобальта (до 6–70 ppm).

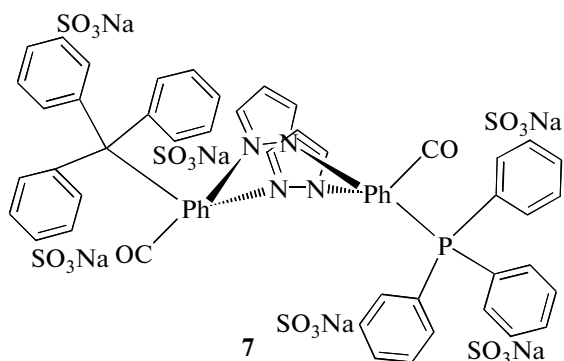


### 2.1. Модифицированные лиганды с поверхностной активностью

Гидроформилирование в классическом процессе [RCH/RP] с сепарацией и рециркуляцией катализатора экономически невыгодно для высших олефинов из-за их низкой растворимости в воде [79], что делает целесообразным проведение процесса гидроформилирования на поверхности раздела фаз. В связи с этим логично предположить, что применение ПАВ в процессе двухфазного гидроформилирования может увеличить конверсию исходных олефинов. Так, в [80], при гидроформилировании додецена-1 в системе водный раствор бутанола/додецен-1, в присутствии комплекса родия с TPPTS в качестве межфазного переносчика был использован *n*-додецилсульфонат натрия. Процесс вели при 75°C и давлении синтез-газа 4.0 МПа. За 9 ч проведения реакции были достигнуты выходы до 90%, однако селективность в этом случае была низкой (*n/изо* = 2). Аналогичные результаты были получены при гидроформилировании тетрадецена-1 в присутствии ацетата родия и TPPTS, растворенных в водной фазе с использованием тетрадецилфосфонийбромида. Было показано, что при проведении этой реакции при 110°C, давлении синтез-газа 2.5 МПа в течение 6 ч можно достичь конверсии по альдегидам 74%. Изучалось влияние соразтворителей и детергентов на скорость реакции в процессе [RCH/RP]. Такие соразтворители, как метанол, этанол, полиэтиленгликоль значительно повышают скорость реакции, но они могут вымываться в органическую фазу и приводить к образованию ацеталей, селективность процесса по целевому продукту при этом снижается [81]. Как способ повышения растворимости субстрата в водной фазе предложен так называемый “мицеллярный катализ” с использованием лигандов, модифицированных поверхностно-активными группами [82, 83]. Синтезированы сульфированные лиганды (4a–c) и с помощью метода динамического рассеяния света показано, что при комнатной температуре эти амфифильные лиганды образуют мицеллярные агрегаты в водном растворе:



Реакции гидроформилирования с участием этих лигандов были проведены в водном метаноле. По сравнению с TRPTS, лиганд **4c** способствует большей активности катализатора. Наиболее высокая селективность по отношению к линейному продукту была обнаружена для амфифильного аналога BISBI **5b** (соотношение  $n/и́зо = 10$ ). Результаты свидетельствуют о большей селективности по линейному продукту в этом случае по сравнению с лигандом TRPTS. Ксантеновые лиганды **6a–c** [84] с большим валентным углом повышают региоселективность процесса: гидроформилирование в водном растворе при 70 и 80°C и давлении 1.5 МПа. CO : H<sub>2</sub> (1 : 1) позволяет получать линейный продукт с селективностью 99.5%. Активность катализатора постоянна в четырех последовательных опытах, и родий не вымывается в органическую фазу.



Аминофосфины — хорошо изученный класс лигандов, обладающих комбинацией слабых  $\pi$ -акцепторных свойств амина и сильных  $\sigma$ -донорных свойств фосфина [85–87]. О натриевых солях сульфированного пиридина как о водорастворимых лигандах для разных металлокомплексных катализаторов говорится в работах [88, 89]. Описан и охарактеризован катализатор (**7**) [RhCl(CO)(PySO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>],

где [PySO<sub>3</sub>Na] — натриевая соль *para*-сульфированного пиридина [90]. Катализатор проявил хорошую активность в реакции межфазного гидроформилирования (толуол/вода) гексена-1 и олефинов, получаемых из нефти с образованием преимущественно, продуктов нормального строения. Высоких выходов альдегидов (более 50%) в реакциях гидроформилирования гексена-1, 2,3-диметил-бут-1-ена, циклогексена, стирола и аллилбензола (как представителей линейных, разветвленных, циклических и ароматических олефинов) удалось достичь при использовании водорастворимых катализаторов с азотсодержащими лигандами, такими как [Rh( $\mu$ -Pz)(CO)(TRPTS)<sub>2</sub>], *o-p*-(Ph<sub>2</sub>P)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NH-R (R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, CH(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) и [HRu(CO)(CH<sub>3</sub>CN)(TRPTS)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> [91–95]. Описано [94] влияние тиофена на протекание гидроформилирования гексена-1 (давление синтез-газа — 6 МПа, 80°C, 24 ч, субстрат:катализатор = 100); с увеличением содержания серы в системе от 0 до 1500 ppm конверсия гексена-1 постепенно снижается с 80 до 69%, выход *n*-гептанола уменьшается с 54 до 47%.

В [96] показано, что активированный уголь является добавкой, улучшающей массоперенос в двухфазной системе вода/органический растворитель. Увеличение скорости реакции достигается как в случае использования кобальт/трисульфированного трис[бифенил]фосфина, так и Rh-TRPTS в качестве катализаторов. Водная фаза, содержащая катализатор и активированный уголь, может быть легко отделена и использована многократно без заметного снижения активности [97, 98].

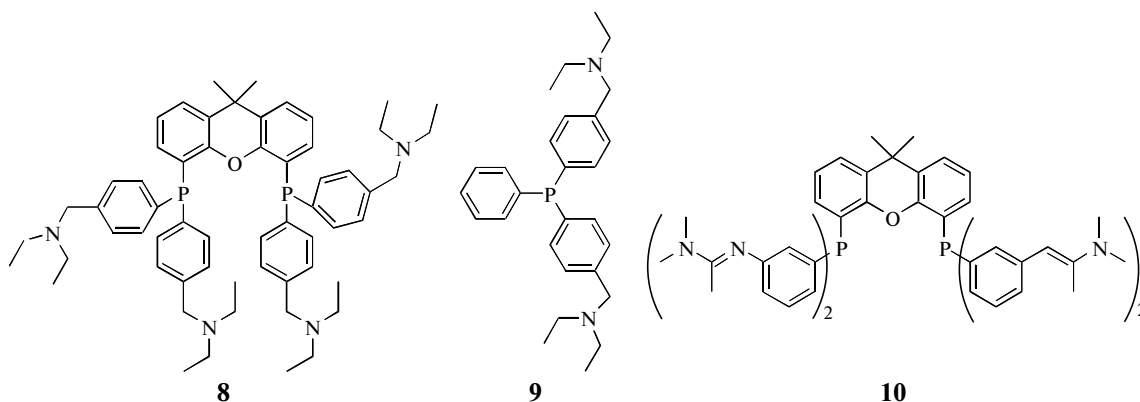
Как другой класс соединений, способных увеличивать массоперенос в двухфазной системе вода/органический растворитель, можно выделить водорастворимые полимеры, модифицированные донорными группами, координирующими атомы металла. Полимер-связанные катализаторы могут

использоваться для гидроформилирования высших нерастворимых в воде олефинов [99]. В основной массе работ отмечается, что вымывание родия в органическую фазу незначительно, рециркуляция катализатора легко осуществима, но, к сожалению, параметр TOF (частота оборотов,  $\text{ч}^{-1}$ ) реакции низка ( $<100$ ), соотношение продуктов *n/изо* составило 1.3–8.5 в зависимости от условий реакций, использованных донорных групп и полимера. Лишь в работах двух групп удалось добиться высоких значений TOF. В первой из них сообщается, что был синтезирован катализатор, исходя из трихлорида родия и полиэтиленгликоля [101]. Селективность реакции оказалась низкой (*n/изо* = 0.9). Более успешные результаты приведены [102–104], где использовался амфифильный блок-сополимер, образующий в системе мицеллы, инкапсулирующие металлоцентр и молекулу субстрата. Активность такого катализатора была оценена в реакции гидроформилирования октена-1, TOF составил  $3700 \text{ ч}^{-1}$  при соотношении продуктов *n/изо* = 3 [105].

## 2.2. “Контролируемые” каталитические системы

Особым классом двухфазных систем являются так называемые “умные” системы: в ходе реакции они могут становиться однофазными, а после завершения реакции – вновь становиться двухфазными при действии на них вспомогательными реагентами.

В [106, 107] было показано, что использование аминокосфиновых лигандов типа  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2)_3$  позволяет проводить экстракцию родиевых, кобальтовых и иридиевых катализаторов углекислым газом, растворенным в воде при высоком давлении, или серной кислотой без потери активности в повторных экспериментах. Позже были разработаны родиевые комплексы с растворимостью, изменяющейся в зависимости от pH среды [108]. Так, например, 97–98% родия может быть перенесено в органическую фазу при нейтральном pH, а после завершения реакции катализатор отделяется кислотной экстракцией. В качестве примера можно привести лиганды (**8–10**): “Умный” лиганд **8** (Xantham), полученный на основе соединения Xantphos, использовался в реакции гидроформилирования гексена-1, октена-1 и додецена-1 с высокой селективностью (*n/изо* = 48–52) и удовлетворительным TOF ( $200 \text{ ч}^{-1}$ ) [111]. Обнаружено, что с увеличением температуры с 80 до  $100^\circ\text{C}$  региоселективность немного упала (до *n/изо* = 45), увеличилось число продуктов изомеризации, но зато скорость значительно увеличилась (до TOF =  $900 \text{ ч}^{-1}$ ). Однако, в повторных экспериментах отмечена потеря активности: она составила 86% от первоначальной [109]. Причиной этого может быть разложение и вымывание родия при экстракции.



Группой других ученых [111] pH контроль в системе, содержащей нижеприведенный лиганд, осуществлялся барботированием  $\text{CO}_2$ , в результате чего лиганд становится водорастворимым, а при насыщении системы  $\text{N}_2$  лиганд (**9**) возвращается в органическую фазу. Отмечены высокие показатели TOF ( $10000 \text{ ч}^{-1}$ ) и региоселективности (*n/изо* = 3) для этого лиганда, а использование лиганда **10** позволяет достичь соотношения *n/изо* равного 20 [111].

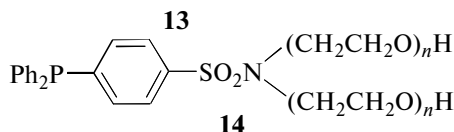
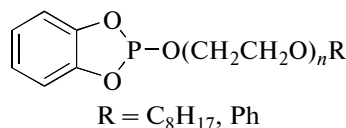
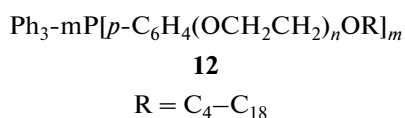
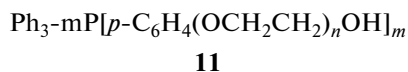
Синтезирован ряд лигандов, которые нашли широкое использование в терморегулируемом фазотрансферном катализе [112, 113], и один из них, лиганд  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ , был использован в реакции гомогенного гидроформилирования в двухфазной системе вода/органический растворитель [114]. Конверсия олефинов  $\text{C}_{11}\text{--}\text{C}_{12}$  составила 99% и 94% соответственно, при давлении 5 МПа ( $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$ ), мольном соотношении фосфин/Rh = 13 за 6 ч при  $130^\circ\text{C}$ . Затем водорастворимый катализатор легко отделялся от продуктов и



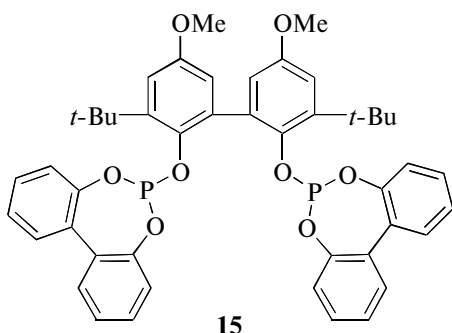
проявил высокую активность в четырех актах рециркуляции.

В работе [115] представлены иные терморегулируемые водорастворимые фосфиновые

лиганды на основе полиэтиленгликолей с различным массовым распределением **11–14**, позволяющие отделять катализатор от продуктов:

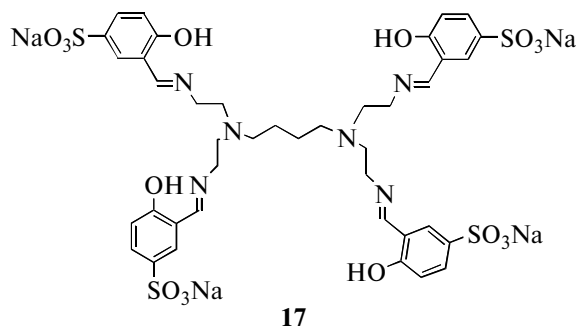
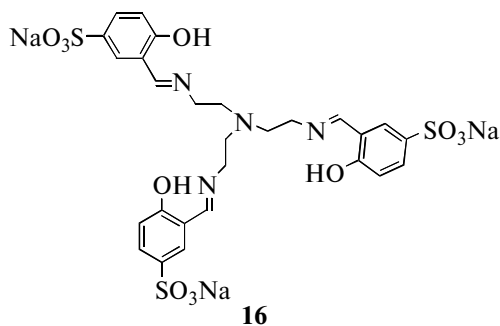


Гидроформилирование гексена-1, октана-1 и додецена-1 протекает с высокими выходами альдегидов (выше 64%) при температуре 100°C. В 4 повторных экспериментах активность катализатора не снижается; потери Rh составляют 1.5–2%. Модельная гомогенная реакция гидроформилирования додецена-1 в присутствии высокоселективной каталитической системы [Rh(асac)(CO)<sub>2</sub>]/Biphenos (**15**) изучалась в [116].



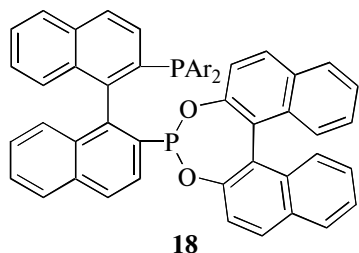
Сначала был проведен выбор полярного компонента терморегулируемой системы: среди 4-метил-1,3-диоксалан-2-она, ацетонитрила и диметилформамида, последний оказался наиболее приемлемым, так как вымывание родия и лиганда в этом случае минимально, а конверсия олефина в этой системе составляет 99% с селективностью по альде-

гидам около 80% и соотношением *n/изо* = 99. Наилучшие результаты достигнуты при сепарации при температуре –9°C и загрузке субстрата в количестве 15% от массы всех компонентов: потери родия установлено не было. Следует отметить, что потеря родия (в % от исходной массы) минимальна при соотношении субстрат/металл равном 5000 : 1 и составляет 1%, однако конверсия олефина в этом случае чуть ниже (97% вместо 99% с селективностью 82% по альдегидам). Авторы [117] использовали ту же самую терморегулируемую мультифазную систему ДМФА/*n*-декан (1/1) и проводили гидроформилирование додецена-1 в присутствии родиевых наночастиц, генерируемых *in situ* из родиевого дикарбонил-ацетилацетонатного прекурсора. При давлении синтез-газа 30 МПа и температуре 100°C за 20 ч проведения реакции образовались *n*- и *изо*-продукты с суммарным выходом 65% с селективностью 1 : 1. При проведении трех повторных экспериментов снижения активности не наблюдалось. Дендримерные водорастворимые лиганды **16** и **17**, полученные исходя из трис-2-(–5-сульфонат-салицилальдимин этил)амин и диаминобутан-(5-сульфонат-салицилальдимина), были исследованы в реакции гидроформилирования октана-1 в комбинации с [RhCl(COD)]<sub>2</sub>:

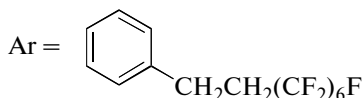


Изучена зависимость глубины протекания реакции, ее хемо- и региоселективность от температуры и давления; так же рассмотрен вопрос о потерях родия при повторных реакциях. Так, преобладание разветвленных продуктов при 30 и 40 МПа (95°C), и *n*-ноналя при том же давлении, но при 75°C, позволило авторам предположить возможность регулирования региоселективности путем изменения температуры и давления [118].

### 2.3. Сверхкритический CO<sub>2</sub>: реакционная среда гидроформилирования

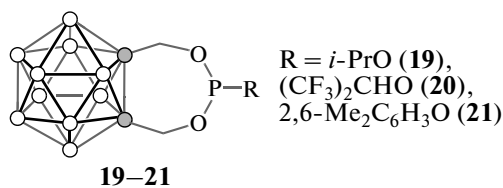


18



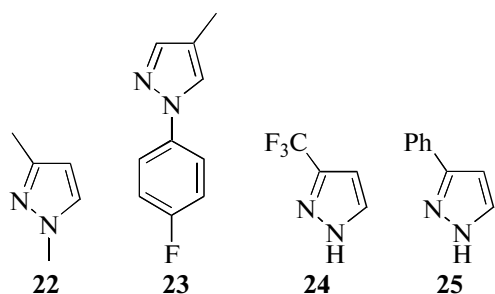
В качестве альтернативной среды для проведения реакции интерес представляют сверхкритические жидкости, в частности, диоксид углерода (scCO<sub>2</sub>). Впервые о проведении гидроформилирования в scCO<sub>2</sub> сообщено в [119]. Изучалось превращение пропена в альдегиды в присутствии Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, и было обнаружено, что селективность по линейному продукту при использовании scCO<sub>2</sub> чуть выше (88%), чем при использовании бензола (83%). В последующей работе были предложены scCO<sub>2</sub>-растворимые лиганды [120]: перфторалкилзамещенные арилфосфины: P(Ph-*p*-C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>F<sub>13</sub>)<sub>3</sub>, P(Ph-*m*-C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>F<sub>13</sub>)<sub>3</sub> и P(-O-Ph-*p*-C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>F<sub>13</sub>)<sub>3</sub> (**18**) с

прекурсором [cod]Rh(hfaca); hfaca = гексафлюороацетилацетонат. Сообщается, что они повышают растворимость катализатора в 150 раз по сравнению с нефторированными аналогами, и при высоких плотностях (0.75 г/мл) растворителя концентрация катализатора может достигать 4.4 мМ. Выходы альдегидов достигают 90–99% с соотношениями *n*/*изо* = 1.6–8.5 при температуре 65°C. Ассиметрическое гидроформилирование стирола проводили в scCO<sub>2</sub> с использованием BINAPHOS и его фторированного аналога в качестве хирального лиганда [121]. В работах [122, 123] в качестве субстрата был выбран октен-1, обнаружено, что активность катализатора возрастает с уменьшением основности фосфина: ([3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>3</sub>P > [4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>P > [3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>P > [4-CF<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>P). Авторы [124] использовали триалкилфосфиновые комплексы для гидроформилирования гексена-1. Концентрация родия составила около 6.5 мМ при соотношении P : Rh = 6. В работах [125, 126] описаны лиганды, полученные исходя из карборан-содержащих фосфинов (**19–21**):



19–21

Так, при гидроформилировании стирола, гексена-1, октена-1, 3,3 – диметилбутил-1-ена получены альдегиды с высокими выходами (70–100%). Интересно, что подобного типа лиганды позволяют превратить (*R*)-лимонен в линейный продукт, 3-(4-метилциклогексен-3-ен-1-ил)бутаналь, который интересен как прекурсор в синтезе лекарств и инсектицидов с выходом 100% [127, 128]. Этой же группой ученых были исследованы пиразол-содержащие лиганды (табл. 2) [129]:

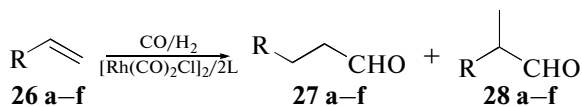


22

23

24

25



R = Ph (**a**), 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**), 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**), 2-нафтил (**d**), (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Me (**e**), *t*-Bu (**f**).

### 2.4. Гидроформилирование в перфторированных растворителях

Ранние независимые эксперименты описаны в работах [130, 131]. При низких температурах органический растворитель и фторированные компо-

ненты не смешиваются вследствие высокой полярности C–F-связи и низкой полярности фтора. Лиганды, содержащие фторированные группы, хорошо растворимы во “фторированной” фазе, а субстраты – в органическом растворителе. При ком-

Таблица 2. Гидроформилирование субстратов 22–25 в присутствии лигандов 26–28

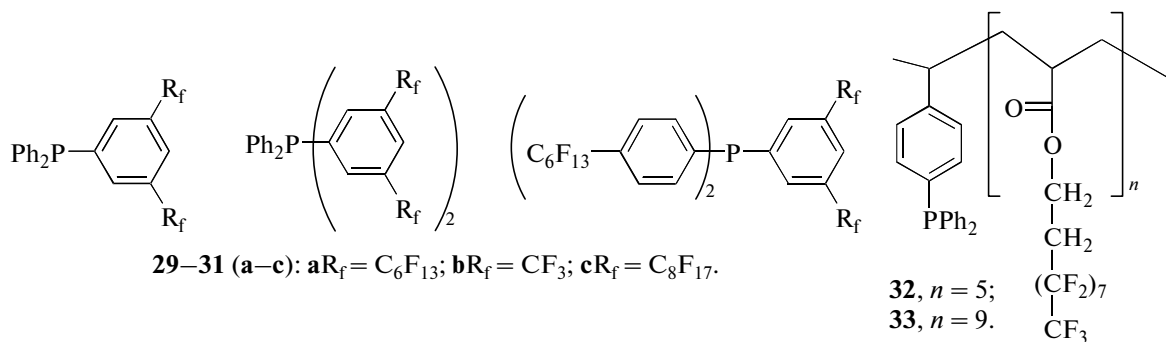
Лиганд	R	Среда	P (общ), атм	T, °C	Конверсия, %	Селективность, 27/28
21, 23, 24	Ph	Толуол	25	50	0	–
22	Ph	Толуол	25	50	29	82/18
21	Ph	scCO <sub>2</sub>	200	50	100	92/8
22	Ph	scCO <sub>2</sub>	200	50	25	92/8
23, 24	Ph	scCO <sub>2</sub>	200	50	0	–
21	Ph	scCO <sub>2</sub>	200	60	100	88/12
21	4-Ме-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	scCO <sub>2</sub>	200	50	85	92/8
21	4-Ме-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	scCO <sub>2</sub>	200	60	100	85/15
21	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	scCO <sub>2</sub>	200	50	100	92/8
21	2-нафтил	scCO <sub>2</sub>	200	50	80	90/10
21	2-нафтил	scCO <sub>2</sub>	200	60	100	86/14
21	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	scCO <sub>2</sub>	200	50	100	40/60
21	<i>t</i> -Bu	scCO <sub>2</sub>	200	50	76	0/100
21	<i>t</i> -Bu	scCO <sub>2</sub>	200	60	100	0/100

натной температуре фазы хорошо разделимы, а при повышенных температурах система становится гомогенной. Это позволяет после проведения реакции и охлаждения системы проводить отделение продуктов от катализатора. Было проведено кинетическое сравнение реакции гидроформилирования додецена-1, в которой использовался фторированный лиганд P[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>3</sub>, с кинетикой реакции, в которой в качестве лиганда выступили нефторированные с P[(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>] и PPh<sub>3</sub>: значительного различия в электронодонорных свойствах не наблюдалось из-за наличия мостика -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-. При высоких концентрациях фторированного лиганда, как и при использовании PPh<sub>3</sub>, обнаружено снижение скорости реакции и увеличение ее селективности [132]. Перфторированные P(-O-4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)<sub>3</sub> и P(-4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)<sub>3</sub> были исследованы

как лиганды в процессе двухфазного гидроформилирования октена-1 (с использованием перфторированного циклооктана в качестве фторированной фазы) и было проведено сравнение их кинетических характеристик с лигандами P-(OPh)<sub>3</sub> и PPh<sub>3</sub> классического гомогенного гидроформилирования, открытого Уилкинсоном. Выходы альдегидов составили 80–95%, а максимальное соотношение *n/изо*, равное 9.9, достигается при использовании P(-4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)<sub>3</sub> с ацетилацетато[дикарбонил]родия при температуре 60°C за 45 мин. Потери Rh не превышали 10 ppm. Ацетилацетато[дикарбонил]родия с лигандом P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>)<sub>3</sub> использовался для гидроформилирования октена-1 [133]. Селективность реакции по альдегидам превысила 99% при соотношении *n/изо* = 2.8. Дважды катализатор был рециклизован без потери активности, вы-

мывание родия в органическую фазу после первого процесса сепарации составило 0.78%. Было изучено, какие эффекты возникают в системах подобного типа межфазного гомогенного катализа. Как сообщалось в работах [134, 135], система толуол/октен/перфторметилциклогексан гомогенна при температурах выше 60°C, а продукт реакции — *n*-нонаналь — при температуре ниже 80°C с перфторированным растворителем не смешивается, что очень эффективно используется для сепарации катализатора. В работе [136] определялось количество октен-1 и *n*-нонанала в перфторированном раство-

рителе и наличие этого растворителя в толуоле в зависимости от температуры и длительности протекания реакции, что позволило прийти к выводу: есть возможность более полной конверсии (практически количественной) олефинов в альдегиды в указанной двухфазной системе при соблюдении соответствующих условий. В более поздних работах [137] сообщается об успешном использовании различных фторированных лигандов **29–31** (с заместителями **a–c**) в реакции гидроформилирования октена-1, а в работе [138] были получены полимеры **32** и **33**, растворимые в перфторметилциклогексане.



Гидроформилирование децена-1, гексадецена-1, стирола и *n*-бутилакрилата в двухфазной системе удалось провести с выходами 60–100% и селективностью *n/изо* = 5 для первых двух субстратов, для стирола 1 : 6 и для *n*-бутилакрилата отмечено образование лишь изомерного продукта; условия этого процесса были следующими: соотношение P/Rh = 6, олефин/Rh = 2100, давление синтез-газа 3 МПа, 80°C для стирола и *n*-бутилакрилата, 100°C для линейных олефинов, время реакции составило 15 ч.

### 2.5. Ионные жидкости — среда гидроформилирования

В последние годы в качестве альтернативных растворителей для гомогенного катализа успешно используются ионные жидкости [139–143]. К преимуществам этого типа растворителей относят низкое давление паров, хорошую термическую стабильность, возможность регулирования их растворяющих и кислотно/координирующих свойств варьированием природы анионов и катионов [144]. Двухфазный катализ с использованием ионных жидкостей ([1-бутил-3-метилимидазолий, 1,2-диалкилимидазолий, 1,2,3-триалкилимидазолий, N,N-диалкилпирролидиний, с противоионами BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) может быть реализован благодаря различной растворимости компонентов каталитиче-

ской системы и продуктов реакции в них. Вследствие этого, фаза, содержащая продукты реакции и непрореагировавший субстрат, отделяется простой декантацией, и катализатор может быть использован повторно. Растворимость в ионных жидкостях водорода, монооксида углерода, низших олефинов, и альдегидов подробно изучена [145–152]. Первая работа в этой области [153] описывает применение расплава трихлорстанната тетраэтиламмония в реакции гидроформилирования этилена. Однако, для достижения хороших выходов пришлось применять достаточно жесткие условия: 90°C и давление синтез-газа 40 МПа. Двухфазный катализ жидкость/жидкость при комнатной температуре был впервые осуществлен в середине 90-х [154], впоследствии было проведено успешное гидроформилирование различных субстратов. Так, преимуществом гидроформилирования метил-3-пентеноата в присутствии ионной жидкости [bmim]PF<sub>6</sub> стала возможность отделения родия, который оставался в ионной жидкости после дистилляции продуктов при 110°C [155]. О других преимуществах, таких как легкость отделения катализатора, его многократное использование без потери активности, минимальное вымывание родия и лиганда, отсутствие коррозионных эффектов и простое управление каталитической системой сообщается в работах [156–162]. В качестве субстратов были выбраны гексен-1, октен-1, метил-3-пентенеонат и

другие ненасыщенные соединения. В работе [163] впервые сообщается о гидроформилировании растительного биодизеля с целью улучшения его характеристик. Катализатором процесса служил  $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)$ , в качестве полярной фазы был выбран [1,3-диалкилимидазолий] $\text{PF}_6$ . В результате стабилизации родиевого катализатора в этих условиях выход альдегидов достигал 100%, однако, потери родия оказались значительными. Природа ионной жидкости может сильно влиять на каталитическую активность и стабильность родиевого комплекса. В [164] спектроскопически исследовались координационные комплексы, которые образуются в ходе реакции гидроформилирования этилена, что может препятствовать образованию малоактивных родиевых кластеров.

### 2.6. Наночистота выделение катализаторов

Как было отмечено ранее, дистилляция продуктов, как способ отделения катализатора гомогенного катализа, имеет существенный недостаток: повышенная температура в системе ведет к дезактивации катализатора и разложению лиганда, к тому же при этом давление синтез-газа сбрасывается полностью.

Мембранные способы разделения все чаще рассматриваются в качестве альтернативы процессу дистилляции. Комбинация химического реактора с блоком наночистоты разделения (концентрирования) позволяет выделять гомогенные катализаторы в активной форме и повторно использовать (рециркулировать) их в химическом процессе. Процесс разделения может осуществляться либо в непрерывном режиме (одновременно с протеканием химической реакции в реакторе), либо в полунепрерывном режиме, при котором реакционная смесь поступает в наночистоты блок после завершения химической реакции и выделенный катализатор заново загружается в реактор. В любом случае, прошедшая через наночистоты мембрану смесь продуктов реакции, непрореагировавших субстратов и органических растворителей, может быть в дальнейшем эффективно разделена с использованием традиционных способов разделения (например, дистилляции или экстракции) при отсутствии в этой системе каталитического комплекса, который удерживается мембраной на стадии наночистоты.

Следует отметить, что проведение процесса в непрерывном режиме фильтрации имеет ряд ограничений. Во-первых, скорость реакции и, следовательно, степень конверсии должны быть максимально высокими, так как чаще всего молекулы субстрата и продуктов реакции одновременно

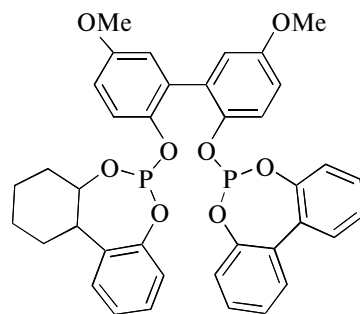
проникают через мембрану в результате незначительного различия в размерах. Во-вторых, необходимость максимального согласования режимов протекания химической реакции и наночистоты разделения реакционной смеси (температура, давление и пр.) существенно сужает круг возможных реакций из-за ограниченного интервала условий эксплуатации существующих наночистоты мембран.

Одним из первых практических применений наночистоты мембраны MPF-50, описанных в литературе, является выделение гомогенного катализатора на основе родия и несвязанных фосфорорганических лигандов из реакционной смеси при получении энантиомерных альдегидов высокой чистоты [165]. Авторам патента удалось снизить содержание гомогенного катализатора в реакционной смеси после гидроформилирования с 389.3 до 5.6 ppm за три этапа последовательной фильтрации через мембраны MPF-50. Той же компанией был запатентован способ мембранного выделения гомогенных катализаторов [166]. Как и в предыдущем патенте, авторами изучалась та же каталитическая система со свободными лигандами и составом разделяемой смеси (смесь альдегидов; ацетон или масляный альдегид, как растворитель). При этом в примерах приводятся данные по высокому удерживанию родиевого катализатора, 92.8%, с использованием спирального модуля на базе тех же полидиметилсилоксановых мембран MPF-50 (рабочая площадь модуля – 0.25 м<sup>2</sup>) при давлении порядка 2.75 МПа. Описаны эксперименты по отделению трифенилфосфина на мембранах Puramem<sup>TM</sup>280 и GMT-oNF-2 [167]: удерживание составило 73.4 и 38.9% при величинах проницаемости *n*-гексаналя (продукта реакции гидроформилирования пентена-1) 0.61 и 0.66 кг м<sup>-2</sup> ч<sup>-1</sup> атм<sup>-1</sup> соответственно. Отмечено, что при разбавлении *n*-гексаналя толуолом (50 мас. %), проницаемость раствора через мембрану и удерживание трифенилфосфина возрастают. Используя многоступенчатые мембранные каскады (5 стадий фильтрации), авторам удалось повысить значение удерживания катализатора до 99.96%, что снизит экономические потери до 16 € на тонну продукта. Однако, примеры промышленного применения методов наночистоты в органических средах немногочисленны [168, 169]. Отделение гомогенных катализаторов с помощью мембран стало темой ряда научных исследований: в работах [170, 171] описано мембранное отделение палладиевого катализатора реакции Хека, степень отделения составила 99.5%, но активность катализатора при этом снизилась на 10%.

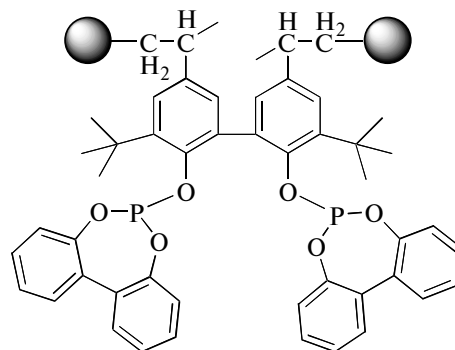
В работе [172] были предприняты попытки отделить на мембранах родиевый катализатор гидроформилирования. Реакции гидроформилирования октена-1 и децена-1 проводили в пятилитровом автоклаве при температурах 120 и 150°C и давлениях синтез-газа 3.5 МПа и 26 МПа соответственно, в течение 4 ч, загрузка родия составила 10–40 мг/кг субстрата. Сообщается, что на полиимидных мембранах удалось выделить 99% от исходной массы катализатора, который затем трижды использовался повторно. Разработка технологического процесса с помощью алгоритмов проектирования для реакции гидроформилирования циклооктена с возможностью отделения родиевого катализатора с помощью нанофильтрации описана в работе [173]. В качестве мембран для модельной установки использовались полимерные и неорганические соединения, химический состав которых не приводится.

Учитывая то, что через мембрану проходят как молекулы субстрата, так и продукта, возникает необходимость разделения алкена и альдегида, что осуществимо в процессе дистилляции. Мембранная нанофильтрация в совокупности с дистилляцией представляет собой гибридный метод, который позволяет выделить продукт реакции в индивидуальном виде. Особенности и разновидности метода, а так же его теоретические основы описаны в работе [174]. В работе [175] исследована кинетика реакции гидроформилирования циклооктена в присутствии родиевого катализатора с лигандом трис(2,4-дитрет-бутилфосфин)фосфит, координированным родиевым металлоцентром. Упомянуто, что для отделения катализатора в этом процессе также применялась нанофильтрация.

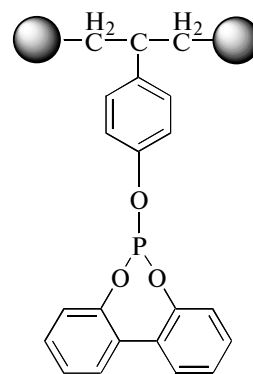
В [176] нанофильтрация применялась для отделения гидридо-трис(трифенилфосфин)карбонила родия (I), молекулы которого достаточно велики (>400 Да), что позволяет их удерживать на полиимидных комбинированных мембранах, полученных на основе STARMEM™ 122 и STARMEM™ 240. Получены хорошие результаты по удерживанию катализатора 93% в совокупности с хорошим потоком растворителя через мембраны (>72 л м<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>) при 20 атм. Используя “громоздкие” модифицированные фосфиновые лиганды **34–36**, удается достичь значительного отделения гомогенного катализатора на полиимидных мембранах.



BiPhPhM, MW = 786.7 г/моль  
**34**



PBB10a, b, c M<sub>s</sub> = 10000 г/моль  
**35**



PBP10a, M<sub>s</sub> = 10000 г/моль  
**36**

Растворенные в толуоле фосфины, функционализированные полимерами, с молекулярными массами 7000–10000 г/моль, при постоянном трансмембранном давлении, способствуют удерживанию родиевого комплекса в растворе. В работе [177] гидроформилирование октена-1 проводили в присутствии родиевого комплекса с бидентатными лигандами при 50°C при давлении синтез-газа 3 МПа. Конверсия олефина за 22 ч составила 50% с селективностью по альдегидам 98% и соотношением продуктов *n/изо* = 3.5, а концентрация родия в пермеате составила 20 ppb. Бидентатный лиганд PBB10a использовался также в работе, посвященной изучению гидроформилирования в системе, насыщенной углекислым газом [178].

Авторы [179] предложили проводить гидроформилирование в системе, содержащей, помимо

[HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], этилацетат; отделение катализатора проводили на мембранах DuraMem™200 и DuraMem™500. При давлении 2 МПа удерживание катализатора превысило 95%, Величина потока пермеата — 9.9 л моль<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup> через полиимидную мембрану DuraMem™500 с активной поверхностью и размером пор, достаточным для пропускания частиц массой до 500 Да.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Федеральная целевая программа “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно технологического комплекса России на 2014–2020 гг.”, мероприятие 1.3, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0083). Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60714X0083.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roelen O.* Пат. 849548. Германия. 1938.
2. Rhodium Catalyzed Hydroformylation / Ed.: Leeuwen P., Claver C. Kluwer Academic Publishers. 2000. 286 p.
3. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Ed.: Kohlpaintner C.W., Bohnen H.W., Cornils W.A., Herrmann W. Wiley-VCH. Weinheim. 2002. p. 1492.
4. *Pignolet L.H.* Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes. Plenum Press, New York. 1983. 232 p.
5. *Moser W.R., Papile C.J., Brannon D.J., Duwell R.J., Weininger S.J.* // J. Mol. Catal. 1987. V. 41. № 27. P. 1.
6. *Abatjoglou A.G., Bryant D.R., Maher J.M.* Пат. 5756855. США. 1998.
7. Recovery and recycling in homogeneous catalysis. / Ed.: Tooze B., Cole-Hamilton D.L. Dordrecht: Kluwer. 2005. 407 p.
8. *Cole-Hamilton D.J.* // Science. 2003. V. 299. P. 1702.
9. *Vankelecom I.F.J.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 3779.
10. *Fan Q.H., Li Y.M., Chan A.S.C.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 3385.
11. *Connon S.J., Bleichert S.* // Topics in Organomet. Chem. 2004. V. 11. P. 93.
12. Multiphase homogeneous catalysis. / Ed.: Cornils B., Herrmann W.A. Weinheim: Wiley-VCH. 2005. 871 p.
13. *Herwig J., Fischer R.* / Aqueous biphasic hydroformylation. Rhodium catalyzed hydroformylation. Ser. Catalysis by Metal Complexes. Ed.: van Leewen P.W.N.M., Claver C.: Kluwer Academic Publishers. P. 189.
14. *Arnoldy P.* / Process aspects of Rhodium-catalyzed hydroformylation. Rhodium catalyzed hydroformylation. Ser. Catalysis by Metal Complexes. Ed.: van Leewen P.W.N.M., Claver C. Kluwer Academic Publishers. P. 203.
15. Higher olefins. Encyclopedia of Chemical Technology / Ed.: Watcher.: Kirk-Othmer. Ch.17. p. 435.
16. *Волков А.В., Корнеева Г.А., Терещенко Г.Ф.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 1053.
17. *Cornils B.* / New Syntheses with Carbon Monoxide. Ed.: J. Falbe. Springer, Berlin. 1980. Ch. 1. P. 465.
18. *Kummer R., Schwirten K. (BASF AG)* Пат. 3301591. Германия. 1983.
19. *Hershman A., Robinson K.K., Craddock J.H., Roth J.F.* // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1969. № 8. P. 372.
20. *Frohning C.D., Kohlpaintner C.W.* / Aqueous-Phase Organometallic Catalysis. Ed.: Cornils B., Herrmann W.A. Wiley-VCH. Weinheim. 1998. P. 294.
21. *Onoda T.* // Chemtech. 1992. V. 23. № 9. P. 34.
22. *Tano K., Sato K., Okoshi T.* Пат. 3338340. Германия. 1984.
23. *Miyazawa C., Hiroshi M., Tsuboi A.* Пат. 272608. Eur. Appl. 1988.
24. *Wilne C.* / Alpha Olefins Applications Handbook. Ed.: Lappin, G.R., Sauer, J.D. New York. 1989. P. 139.
25. *Ichikawa S., Ohgomori Y., Sumitani N., Hayashi H., Imanar M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 971.
26. *BASF AG* // Hydrocarbon process. 1977. № 11. P. 135.
27. *Nienburg H.J. (BASF AG)* Пат. 2206252. Германия. 1973.
28. *Kummer R., Nienburg H.J., Hohenschutz H., Strohmeyer M.* // ACS Adv. Chem. Ser. 1974. № 132. P. 19.
29. *Prod. Chim. Unige Kuhlmann* // Inf. Chim. Ed. Spec. Espert. 1973. P. 105.
30. *Demay C., Bourgeois C. (Prod. Chim. Unige Kuhlmann)* Пат. 2544713. Франция. 1983
31. *Lemke H. (Prod. Chim. Unige Kuhlmann)* Пат. 1433799. Германия. 1969
32. *Lemke H.* // Hydrocarbon process. 1966. № 45. P. 148.
33. *Jonhson, T.S. (Shell Oil Co.)* Пат. 4584411. США. 1985.
34. *Sponcer W.W., Jones A.C., Slaugt L.H.* // J. Organomet. Chem. 1968. № 13. P. 469.
35. *Anon.* // Chem. Eng. 1977. № 84. P. 110.
36. *Brewester E.A.* // Chem. Eng. 1976. № 83. P. 90.
37. *Wilkinson G. (Jonhson, Matthey & Co.)*. Пат. 1593368. Германия. 1966.
38. *Pruett R.L., Smith J.A. (Union Carbide Corp.)*. Пат. 2715686. Германия. 1977.
39. *Bunning D.L., Stanton D.B. (Union Carbide Corp.)*. Пат. 097891. Eur. Pat. 1983.
40. *Fowler R. (Davy Powergas Ltd.)*. Пат. 1387657. Великобритания. 1973.
41. *Bunning D.L., Blessing M.A. (Union Carbide Corp.)*. Пат. 188246. Eur. Pat. 1986.
42. *Zenner, R. (BASF AG)* Пат. 3625261. Германия. 1986.
43. *Zenner, R. (BASF AG)* Пат. 254180. Eur. Pat. 1987.
44. *Cornils B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 143. № 1. P. 1.
45. *James B.R., Leeuwen P.W.* / Aqueous Organometallic Catalysis. Ed.: Joó F. Kluwer Academic Pub.: Dordrecht. 2001. P. 152.
46. *Davis M.E.* // Chemtech. 1992. P. 498.
47. *Joó F., Kathó Á.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 1997. V. 116. P. 3.
48. *Griffin W.C.* // Chem. Technol. 1979. V. 8. P. 900.
49. *Lubineau A., Auge J.* // Topics in Current Chemistry. 1999. V. 206. P. 1.
50. *Lubineau A., Auge J.* / Aqueous-Phase Organometallic Catalysis. Ed.: Cornils B., Herrmann W.A. Wiley-VCH, Weinheim. 1998. P. 17.
51. *Kuntz E.D.* // Chemtech. 1987. V. 17. № 9. P. 570.
52. *Kuntz E.G. (then Rhone-Poulenc)*. Пат. 2349562; 2366237; 273.516. Франция. 1976.
53. *Cornils B., Wiebus E.* // Chem. Ing. Techn. 1994. V. 66. P. 916.
54. *Wiebus E., Cornils B.* // Chem. Tech. 1995. V. 25. P. 33.
55. *Haggin J.* // Chem. Eng. News. 1995. V. 17. P. 25.
56. *Cornils B.* // Org. Proc. Res. & Dev. 1998. V. 2. P. 121.
57. *Horváth I., Kastrup R.V., Oswald A., Mozeleski A.E.* // J. Catal. Let. 1989. V. 2. P. 85.

58. Gartner R., Cornils B., Springeer H., Lappe P. (*AG Ruhrchemie*). Пат. 3235030. Германия. 1982.
59. Herrmann W.A., Kohlpaintner C.W. // *Inorg. Synth.* 1998. V. 32. P. 8.
60. Chaudhari R.V., Bhanage B.M., Deshpande R.M., Delmas H. // *Nature*. 1995. V. 373. P. 501.
61. Fremy G., Monflier E., Carpentier J. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998. V. 122. № 1. P. 35.
62. Chen H., Liu H., Li Y. // *Fenzi Cuihua*. 1994. V. 8. № 2. P. 124.
63. Chen H., Liu H., Li Y. // *Fenzi Cuihua*. 1995. V. 9. № 2. P. 145.
64. Ding H., Bartik T., Hanson B. // *Organometallics*. 1994. V. 13. № 10. P. 3761.
65. Fell B., Papadogianakis, G. // *J. Mol. Catal.* 1991. V. 66. № 2. P. 143.
66. Purwanto P., Delmas H. // *Catal. Today*. 1995. V. 24. № 1. P. 135.
67. Fremy G., Monflier E., Carpentiera J.F., Castaneta Y., Mortreux A. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998. V. 129. № 1. P. 35.
68. Fremy G., Castaneta Y., Grzybek R., Monflier E., Mortreux A., Trzeciak A.M., Ziolkowski J. // *J. Organomet. Chem.* 1995. V. 505. № 1. P. 11.
69. Schreuder G.M., Hanson B.E., Reek J.N., Kamer P.C., Leeuwen P.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 1650.
70. Bartik T., Bartik B., Hanson B.E. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1994. V. 88. № 1. P. 43.
71. Hanson B., Ding H., Kohlpaintner C. // *Catal. Today*. 1998. V. 42. P. 421.
72. Cole-Hamilton D.J. // *Science*. 2003. V. 299. P. 1702.
73. Herrmann W.A., Kohlpaintner C.W., Bahrmann H., Konkol W. // *J. Mol. Catal.* 1992. V. 73. P. 191.
74. Herrmann W.A., Kohlpaintner C.W., Manetsberger R.B., Bahrmann H., Kottmann H. // *J. Mol. Catal.* 1995. V. 97. P. 65.
75. Bahrmann H., Bach H., Frohning C.D., Kleiner H.J., Herrmann W.A. // *J. Mol. Catal.* 1997. V. 116. P. 49.
76. Herrmann W.A., Kohlpaintner C.W. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993. V. 32. P. 1524.
77. Monteil F., Queau R., Kalck P. // *J. Organomet. Chem.* 1994. V. 480. № 1–2. P. 177.
78. Mika L.T., Orha L., Driessche E., Garton R., Zih-Perenyi K., Horva I.T. // *Organometallics*. 2013. V. 32. P. 5326.
79. Bartik T., Bartik B., Hanson B.E. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1994. V. 88. № 1. P. 43.
80. Tinucci L., Platone E. Пат. 380154. Eur. Pat. 1990.
81. Bahrmann H., Lappe P. Пат. 602463. Eur. Pat. 1994.
82. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* / Ed.: Cornils B., Herrmann W.A. Wiley-VCH: Weinheim, 2004. P. 306.
83. Fell B., Papadogianakis G. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995. V. 101. P. 179.
84. Bartik T., Ding H., Bartik B., Hanson B.E. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995. V. 98. P. 117.
85. Suarez T., Fontal B., Zambrano G., Reyes M., Bellandi F., Contreras R., Diaz J., Cancines P., Fonseca Y., Romero I. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2008. V. 94. P. 21.
86. Reyes M., Mercades D., Fontal B., Suarez T., Bellandi F., Contreras R., Romero I., Fonseca Y. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2007. V. 90. № 2. P. 347.
87. Suarez T., Fontal B., Zambrano G., Reyes M., Bellandi F., Contreras R., Diaz J.C., Cancines P., Fonseca Y., Romero I. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2008. V. 94. P. 27.
88. Thompson D.T. // *Coord. Chem. Rev.* 1996. V. 154. P. 179.
89. Matos J.M., Lima-Neto B.S. // *Catal. Today*. 2005. V. 107. P. 282.
90. Fonseca Y., Fontal B., Reyes M., Suarez T. // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2012. V. 105. P. 307.
91. Santos R., Baricelli P.J., Lujano E., Pardey A.J. // *J. Mol. Catal. A*. 2004. V. 207. P. 83.
92. Santos R., Baricelli P.J., Lujano E., Lopez-Linares F., Bruss A., Delgado R.A. // *J. Mol. Catal. A*. 2005. V. 239. P. 130.
93. Qingrong P., Chunrong Z., Youzhu Y., Shicong H. // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2010. V. 101. P. 335.
94. Baricelli P.J., Segovia K., Lujano E., Modrono-Alonso M., Lopez-Linares F., Sanchez-Delgado R.A. // *J. Mol. Catal. A*. 2006. V. 252. P. 70.
95. Kohlpaintner C.W., Fischer R.W., Cornils B. // *Appl. Catal. A*. 2001. V. 221. P. 219.
96. Kania N., Leger B., Fourmentin S., Monflier E., Ponchel A. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 6138.
97. Dabbawala A.A., Bajaj H.C., Bricout H., Monflier E. // *Appl. Catal. A*. 2012. V. 413. P. 273.
98. Boulanger J., Ponchel A., Bricout H., Hapiot F., Monflier E. // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2012. V. 114. № 12. P. 1439.
99. Karakhanov E.A., Kardasheva Y.S., Maksimov A.L., Predeina V.V., Runova E.A., Utukin A.M. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996. V. 107. P. 235.
100. Borrmann T., Roesky H.W., Ritter U. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 153. P. 31.
101. Nuyken O., Persigehl P., Weberskirch R. // *Macromol. Symp.* 2002. V. 177. P. 163.
102. Zarka M.T., Bortenschlager M., Wurst K., Nuyken O., Weberskirch R. // *Organometallics*. 2004. V. 23. P. 4817.
103. Gall B., Bortenschlager M., Nuyken O., Weberskirch R. // *Macromol. Chem. Phys.* 2008. V. 209. P. 1152.
104. Bortenschlager M., Schollhorn N., Wittmann A., Weberskirch R. // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. P. 520.
105. Obrecht L., Kamer P.C., Laan W. // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. P. 541.
106. Gregorio G., Andreetta A. // *Ger. Offen.* 1973. V. 231. P. 302.
107. Andreetta A., Barberis G., Gregorio G. // *Chim. Ind.* 1978. V. 60. P. 887.
108. Sheldon R.A. // *Green Chem.* 2005. V. 7. P. 267.
109. Buhling A., Elgersma J.W., Nkrumah S., Kamer P.C., Leeuwen P.W. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996. P. 2143.
110. Buhling A., Kamer P.C., Leeuwen P.W., Elgersma J.W. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997. V. 116. P. 297.
111. Desset S.L., Cole-Hamilton D.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 1472.
112. Jin Z., Mei J., Jiang J. // *Chem. J. Chin. Un. Chin.* 2000. V. 21. № 6. P. 941.
113. Wang Y.H., Jiang J.Y., Miao Q. // *Catal. Today*. 2002. V. 74. P. 85.
114. Ji Z.J., Jiang J.Y., Wang Y.H. // *Chin. Chem. Lett.* 2010. V. 21. P. 515.
115. Wang Y., Jiang J., Miao Q., Wu X., Jin Z. // *Catal. Today*. 2002. V. 74. P. 80.
116. Schafer E., Brunsch Y., Sadowski G., Behr A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. P. 10296.
117. Behr A., Brunsch Y., Lux A. // *Tetrahedron Lett.* 2012. V. 53. № 22. P. 2680.
118. Hager E.B., Makhubela C.E., Smith G.S. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 45. P. 13927.



119. Rathke J.W., Klingler R.J., Krause T.R. // *Organometallics*. 1991. V. 10. P. 1350.
120. Kainz S., Koch D., Baumann W., Leitner W. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. V. 36. P. 1628.
121. Kainz S., Leitner W. // *Catal. Lett.* 1998. V. 55. P. 223.
122. Palo D.R., Erkey C. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. № 10. P. 3786.
123. Palo D.R., Erkey C. // *Organometallics*. 2000. V. 19. № 1. P. 81.
124. Bach I. // *J. Art. Chem. Commun.* 1998. P. 1463.
125. Любимов С.Е., Петровский П.В., Расторгуев Е.А., Вербицкая Т.А., Калинин В.Н., Даванков В.А. // *Известия Наук РАН. Сер. Хим.* 2011. № 10. P. 2037.
126. Любимов С.Е., Расторгуев Е.А., Петровский П.В., Вербицкая Т.А., Калинин В.Н., Даванков В.А. // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. 2012. Т. 7. № 3. С. 4.
127. Graebin C.S., Madeira M.F., Yokoyama J.K., Yasunaka D.C., Uliana S.R., Benitez D.B., Cerecetto H., Gonzalez M., Gomes R.R., Eifler V.L. // *Eur. J. Med. Chem.* 2010. V. 45. P. 1524.
128. Fuganti C., Serra S.J. // *Chem. Soc. Perkin Trans.* 2010. V. 1. P. 97.
129. Любимов С.Е., Расторгуев Е.А., Даванков В.А. // *Известия Наук РАН. Сер. Хим.* 2012. № 12. P. 2334.
130. Vogt M. // *Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, PhD Thesis, Aachen, Germany*. 1991.
131. Horváth I., Rábai T. // *Science*. 1994. V. 266. P. 72.
132. Foster F., Adams D.J., Gudmunsen D., Stuart A.M., Hopeband E.G., Cole-Hamilton D.J. // *Chem. Commun.* 2002. P. 722.
133. Aghmiz A., Claver C., Masdeu-Bultó A.M., Maillard D., Sinou D. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. V. 208. P. 97.
134. Horvath I.T., Kiss G., Cook R.A., Bond J.E., Stevens P.A., Rabai J., Mozeleski J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 3133.
135. Foster D.F., Gudmunsen D., Adams D.J., Stuart A.M., Hope E.G., Cole-Hamilton D.J., Schwarz G.P., Pogorzelec P. // *Tetrahedron*. 2002. V. 58. P. 3901.
136. Huang Y., Perperi E., Manos G., Cole-Hamilton D.J. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. V. 210. P. 17.
137. Adams J., Bennett J.A., Cole-Hamilton D.J. // *Dalton Trans.* 2005. P. 3862.
138. Chen W., Xu L., Xiao J. // *Chem. Commun.* 2000. P. 839.
139. Holbrey J., Seddon K. // *Clean Prod. Proc.* 1999. V. 1. P. 223.
140. Welton T. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 2071.
141. Dupont J., Consorti C.S., Spencer J. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2000. V. 11. P. 337.
142. Wasserscheid P., Keim W.I. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 3772.
143. Tzschucke C., Markert C., Bannwarth W., Roller S., Hebel A., Haag R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 41. P. 3964.
144. Wasserscheid P., Welton T. // *Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH: Weinheim*. 2007, P. 335.
145. Dyson P., Laurency G., Ohlin C., Vallance J., Welton T. // *Chem. Commun.* 2003. P. 2418.
146. Jacquemin J., Husson P., Majer V. // *Chem. Thermodyn.* 2006. V. 38. P. 490.
147. Ohlin C., Dyson P., Laurency G. // *Chem. Commun.* 2004. P. 1070.
148. Camper D., Becker C., Koval C., Noble R. // *Liquids Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. P. 1928.
149. Camper D., Becker C., Koval C., Noble R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 445.
150. Lee B., Outcalt S. // *Chem. Eng. Data*. 2006. V. 51. P. 892.
151. Foco G.M., Bottini S.B., Quezada N., Fuente J.C., Peters C.J. // *Chem. Eng. Data*. 2006. V. 51. P. 1088.
152. Zhou Q., Wang L.S., Wu J.S., Li M.Y. // *J. Chem. Eng. Data*. 2007. V. 52. P. 131.
153. Parshall G.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 8716.
154. Chauvin Y., Musmann L., Olivier H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995. V. 34. P. 2698.
155. Keim W., Vogt D., Waffenschmidt H., Wasserscheid P. // *J. Catal.* 1999. V. 186. P. 481.
156. Karodia N., Guise S., Newlands C., Andersen J.A. // *Chem. Commun.* 1998. P. 2341.
157. Bahrmann H. Пат. 6025529. США. 2000.
158. Chauvin Y., Musmann L., Olivier H. Пат. 5874638. США. 1998.
159. Fuller J., Breda A.C., Carlin R.T. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. 67.
160. Favre F., Olivier-Bourbigou H., Commereuc D., Saussine L. // *Chem. Commun.* 2001. P. 1360.
161. Wasserscheid P., Waffenschmidt H., Machnitzki P., Kottsieper K.W., Sietzer O. // *Chem. Commun.* 2001. P. 451.
162. Waffenschmidt H., Wasserscheid P. // *Organometallics*. 2000. V. 19. P. 3818.
163. Ramalhoa H.F., Ferreira K.M., Machado P.M., Oliveira R.S., Silvab L.P., Prauchnera M.J., Suarez P.A. // *Indust. Crops and Prod.* 2014. V. 52. P. 211.
164. Yanyan D., Jing L., Ling W., Pu Y., Ruiyi Y., Li J., Heng Z., Suojiang Z. // *Catal. Today*. 2013. V. 200. P. 54.
165. Barner B.A., Briggs J.R., Kurland J.J., Moyers Jr. C.G. Пат. 5430194. США. 1995.
166. Miller J.F., Bryant D.R., Hoy K.L., Kinkade N.E., Zanapalidou R.H. Пат. 5681473. США. 1997.
167. Schmidt P., Bednarz E., Lutze P., Górak A. // *Chem. Eng. Sc.* 2014. V. 115. P. 115.
168. White L.S. // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 286. P. 26.
169. White L.S., Nitsch A.R. // *J. Membr. Sci.* 2000. V. 179. P. 267.
170. Nair D., Scarpello J.T., Vankelecom I.F., Freitas L.M., White L.S., Kloetzing R.J., Welton T.W., Livingston A.G. // *R. Soc. Chem.* 2002. V. 4. P. 319.
171. Datta A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 22. P. 4685.
172. Priske M., Wieseb K.D., Drewsc A., Kraumec M., Baumgartena G. // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 360. P. 77.
173. Schmidt P., Becker M., Priske M., Hamers B., Kreis P., Górak A. // *22 European Symposium On Computer Aided Process Engineering*. 2012. V. 30. P. 727.
174. Micovic J., Werth K., Lutze P. // *Chem. Eng. Res. Design*. 2014. V. 92. P. 2131.
175. Güven S., Hamers B., Franke R., Priske M., Beckerb M., Vogt D. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 524.
176. Razak N., Shaharun M.S., Mukhtar H., Taha M.F. // *Sains Malaysiana*. 2013. V. 42. № 4. P. 515.
177. Fang J., Jana R., Tunge J.A., Subramaniam B. // *App. Catal. A: Gen.* 2011. V. 393. P. 294.
178. Xie Z., Fang J., Subramaniam B. // *React. Eng. Kinet. Catal.* 2013. V. 59. № 11. P. 4287.
179. Shaharun M., Mustafa A., Taha M. // *AIP Conference Proceedings*. 2012. V. 279. P. 1482.