

Металлокомплексные катализаторы в гидрировании ненасыщенных глицеридов растительных масел

С.Р.Савельев, Н.Ф.Носкова

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского
Национальной академии наук Республики Казахстан
480100 Алма-Ата, ул. К.Маркса, 142, Казахстан*

Обобщены появившиеся после 1979 г. сведения об использовании металлокомплексных катализаторов для гидрирования природных жиров. Как наиболее перспективные выделены металлоорганические системы типа Циглера–Натта. Обсуждается природа каталитически активных комплексов металлоорганических гидрогенизационных систем.

Библиография — 84 ссылки.

Оглавление

I. Введение	995
II. Карбонильные, хелатные и другие комплексы переходных металлов VIII группы	995
III. Катализаторы типа Циглера–Натта	996

I. Введение

Каталитическое гидрирование — основной метод переработки растительных масел и жиров, которые находят широкое применение, например, в производстве моющих средств, смазок, в жировании кож, для приготовления эфиров и особенно в производстве продуктов питания.

Промышленное получение пищевых и технических гидрированных жиров (саломасов) осуществляется в настоящее время в присутствии гетерогенных, суспендированных, в основном никелевых и никель-медных, катализаторов (на носителях и без них), а также на стационарных катализаторах.¹ Однако существенными недостатками гетерогенных катализаторов гидрирования жиров являются относительно низкие активность и селективность, а также возможность их эффективной эксплуатации только при повышенных температурах и давлениях.

В последние годы получили широкое развитие исследования по гидрированию жиров в присутствии металлокомплексных катализаторов. Гомогенные металлоорганические катализаторы позволяют проводить гидрирование жиров с высокой селективностью. Наиболее перспективными среди металлокомплексных катализаторов оказались катализаторы типа Циглера–Натта, которые по своей активности не только значительно превосходят гетерогенные, но и позволяют проводить процесс при низких температурах. Это, с

одной стороны, дает возможность сохранить биологическую ценность жиров, а с другой — создать энергосберегающую технологию.

В последние 10–15 лет произошел качественный скачок в понимании природы каталитической активности комплексов металлоорганических катализаторов. Комплексное использование методов ЯГР-, ЭПР-, ИК-спектроскопии, магнитной восприимчивости и др. позволило установить, что за катализ ответственны ассоциированные полиядерные комплексы.

Настоящая работа посвящена оценке состояния и перспектив этого нового направления — разработке и использованию металлокомплексных катализаторов для гидрирования ненасыщенных глицеридов масел и жиров. Значительная часть работ по катализаторам Циглера–Натта, отраженных в настоящем обзоре, была выполнена в лаборатории металлоорганических катализаторов Института органического катализа и электрохимии НАН Республики Казахстан.

II. Карбонильные, хелатные и другие комплексы переходных металлов VIII группы

Основной составной частью жиров и масел являются триглицериды, содержащие радикалы жирных насыщенных (пальмитиновой, стеариновой и др.) и ненасыщенных (олеиновой, линолевой, линоленовой и др.) кислот.

Первый обзор, посвященный исследованию гомогенного гидрирования жиров, был опубликован Джеймсом.² В основном в него вошли работы, выполненные Хашимото, Франкелем и Чекки.

В частности, Джеймс отмечает, что гидрированию линолената и линолеата в присутствии карбониллов металлов, фосфиновых комплексов Pt, Pd, Ni предшествует стадия позиционной изомеризации несопряженного субстрата (триена, диена) в сопряженный аналог. Субстрат может активироваться как непосредственно, так и после образования моно- или дигидрида переходного металла. Активные каталитические системы образуются либо после диссоциации лиганда (как в случае карбониллов металлов), либо после

С.Р.Савельев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории металлоорганических катализаторов ИОКЭ НАН Республики Казахстан. Телефон (3272)61–9874. Область научных интересов: металлоорганические катализаторы типа Циглера–Натта, деметаллизация нефтей.

Н.Ф.Носкова. Доктор химических наук, заведующая той же лабораторией. Область научных интересов: катализ металлокомплексными, нефтехимия.

Дата поступления 4 июля 1994 г.

сольватации (ацетилацетонаты), либо в результате замещения лиганда (платинооловохлоридные системы).

Дальнейшие исследования были посвящены изучению кинетических закономерностей, выяснению природы каталитически активного комплекса и созданию приемлемых для практики каталитических систем.

В работе³ установлено, что активной частицей каталитических систем на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ является $\text{HCo}(\text{CO})_3$. Предложен каталитический цикл гидрирования, где первая стадия активации включает сопряжение непредельного соединения. Определенный интерес может представить кобальтовый катализатор, защищенный оболочкой из полностью прогидрированного пальмового масла.⁴

Наиболее перспективными из известных карбониллов металлов в процессе гидрирования жиров и масел являются аренхромовые комплексы, которые отличает высокая селективность и резкое торможение процессов *цис-транс*-изомеризации.⁵ Гидрирование протекает с невысокой скоростью (порядка $0.1-0.6$ моль $\text{H}_2 \cdot (\text{г-ат Сг})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) при температурах выше 423 К и давлении водорода $2-10$ МПа, состав жидкого гидрированного продукта близок к жирно-кислотному составу оливкового масла.

Сопряженные эфиры соевого масла при гидрировании в присутствии бензоатных и полистирольных комплексов металлов⁶ проявили повышенную селективность в отношении образования диенов из триенов по сравнению с гидрированием несопряженных эфиров, причем содержание *транс*-изомеров составило всего $1-3\%$.

Активность карбониллов хрома растет при действии на катализатор ультрафиолетового излучения,⁷ а также при нанесении катализатора на поверхность полифенилкремния.⁸ В последнем случае повышается и селективность гидрирования.

Высокоселективными являются и другие карбонилхромовые катализаторы на основе $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$, которые были испытаны при гидрировании масла канолы при 473 К и 1.7 МПа (см.⁹).

Из хелатов наиболее часто для гидрирования жирных кислот и их метиловых эфиров применяются ацетилацетонаты и биссалициладиминаты. Положительной стороной этих систем является то, что в их присутствии практически не происходит образования сопряженных диенов и *транс*-изомеров ($< 0.1\%$). Реакцию гидрирования в присутствии ацетилацетонатов палладия проводят при $323-353 \text{ К}$ и $0.5-5.0$ МПа (см.^{10,11}). Закрепленные на сополимерах хелаты $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Pd}(0)$, $\text{Ni}(0)$, $\text{Rh}(\text{I})$ использовались при гидрировании метиловых эфиров кислот соевого масла.¹² Для активации комплексов применяли реакцию с NaBH_4 . При высоких содержаниях металла в субстрате ($1-2$ мас.%) гидрирование протекает при $323-373 \text{ К}$ и $0.5-1.0$ МПа с селективностью, близкой к селективности гетерогенных катализаторов.

Нанесение комплексов палладия на фосфинированный полистирол¹³ позволило вести процесс в мягких условиях ($213-353 \text{ К}$ и 0.1 МПа) при низком содержании Pd в субстрате (40 мг Pd на 1 кг эфира).

Недавно сотрудниками Института нефтехимического синтеза РАН были синтезированы новые высокоактивные нанесенные на Al_2O_3 катализаторы на основе комплексов палладия с азотсодержащими лигандами для гидрирования триацетилглицеридов жиров.¹⁴⁻¹⁶ Катализаторы успешно прошли испытания в укрупненной лабораторной установке, моделирующей промышленный реактор гидрирования. На основании данных ИК-спектроскопии авторы работ¹⁴⁻¹⁶ пришли к выводу, что за проявление каталитической активности отвечают образующиеся гидридные формы палладия.

Свойства катионных родиевых катализаторов подробно изучены при гидрировании метиллинолеата и его изомеров в мягких условиях с использованием $[\text{Rh}(\text{NBO})\text{L}_2]^+ \text{PF}_6^-$ ($\text{L} = \text{P}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ и $\text{P}(\text{CH}_3)_3$; NBO — норборнадиен).¹⁷ Направление реакции зависит от природы лиганда

(катализатора). Так, если при использовании катализатора с $\text{L} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ гидрирование метиллинолеата протекает через сопряженное промежуточное соединение, то при использовании катализатора с $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ происходит прямая гидрогенизация одной из связей $\text{C}=\text{C}$.

Активными катализаторами гидрирования жиров оказались системы типа $\text{RhBr}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ и $[\text{Rh}(\text{NBO})\text{diphos}]^+$ ($\text{diphos} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), позволяющие получить продукт с низким содержанием *транс*-изомеров.¹⁸⁻²⁰

Об использовании комплексов рутения сообщается в работах²¹⁻²⁶. Авторами публикаций отмечается высокая селективность образования моноенов. Нанесение комплекса $\text{RuCl}_3[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ на монтмориллонит с последующим его восстановлением до $\text{RuCl}_2(\text{H}_2)[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (см.²³) позволило осуществить гидрирование масла ююбы, содержащего эфиры кислот C_{40-44} и спирты C_{20-22} , а также ненасыщенные кислоты в диоксане при атмосферном давлении и $293-318 \text{ К}$. Нанесенный на глину катализатор стабилен и выдерживает многие циклы без видимых изменений структуры и активности.

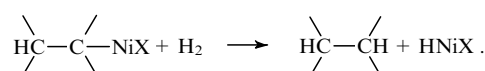
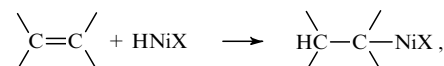
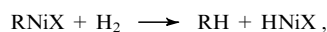
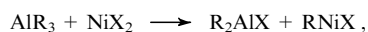
Авторы работы²⁶ считают, что активным рутениевым катализатором, приготовленным растворением RuCl_3 в ROH ($\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$), является гидридный комплекс рутения, образующийся при распаде алкоксида рутения в атмосфере водорода.

III. Катализаторы типа Циглера – Натта

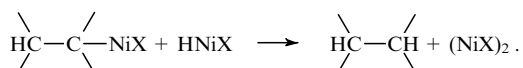
1. Использование катализаторов в гидрировании жиров

Систематические исследования в области гидрирования жиров с помощью циглеровских катализаторов в последние годы проводились учеными Чехословакии,²⁷⁻³⁴ Франции,³⁵⁻³⁹ США⁴⁰⁻⁴² и Казахстана.⁴³⁻⁵⁸

Первой группой исследователей в качестве катализаторов использовались пентадионаты,³¹ карбоксилаты,³² ацетилацетонаты,^{27,28} *n*-бутилсалицилальдиминаты²⁹ никеля и т.д., а в качестве алкилирующего компонента — триэтилалюминий и бис-(2-метоксиэтокси)дигидроалюминат натрия — $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$. Гидрирование проводили как в растворителе, так и без него. Согласно данным работы²⁸, гидрирование метиловых эфиров соевого масла протекало в мягких условиях при концентрации катализатора 0.05% Ni в субстрате и отношении компонентов катализаторов $\text{Al}:\text{Ni}$ от 0.2 до 3.0 . Необходимость использования мольного избытка алюминийорганического компонента авторы работы²⁸ объясняют тем, что гидрирование происходит по механизму, предложенному Слоуэном:⁵⁹



Считается, что в выбранных условиях алкилирование NiX_2 происходит с достаточной скоростью только при относительно высокой концентрации триэтилалюминия в реакционной смеси. Авторы работы²⁸ не ограничивают роль алкилалюминия только начальной активацией системы, полагая, что возможно алкилирование димерного соединения никеля $(\text{NiX})_2$, возникающего по реакции:



Системы на основе $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$, в отличие от систем на основе триэтилалюминия, эффективны в реакции гидрирования жиров и в отсутствие растворителя (353–423 К, 0.1–2.0 МПа).^{27, 28}

Поскольку одним из главных препятствий в практическом использовании циглеровских катализаторов гидрирования жиров является трудность их отделения от конечного продукта и невозможность многократного использования, представляет интерес способ гидрирования сложных эфиров ненасыщенных жирных кислот с помощью бис-(*n*-бутилсалицилалдимино) никеля, нанесенного на оксидные носители (алюмосиликат или оксид алюминия), активированные $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ или $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (см.²⁹). При 293–298 К и давлении водорода 0.1–0.15 МПа проведено успешное гидрирование масла сурепки с трехкратным использованием этого катализатора без потери активности (удельная скорость гидрирования $W_{\text{уд}} = 1.2\text{--}20.5$ моль $\text{H}_2 \cdot (\text{г-ат Ni})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$). Отделение катализатора от продукта осуществляли простым фильтрованием.

В случае нанесенного катализатора для его удаления использовались такие приемы, как обработка концентрированной фосфорной кислотой или ее водным раствором,³⁴ омыление водным раствором гидроксида или углекислой солью металла при 313–353 К (см.³³).

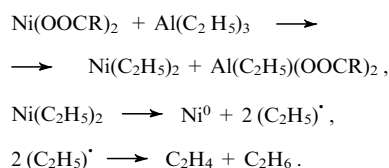
Успешно в области гидрирования жиров работают французские исследователи, которые относят циглеровские катализаторы в данном процессе к классу «сверхактивных».³⁵ Проведя процесс гидрирования пяти тонн касторового масла в промышленной установке при достаточно низкой температуре (433 К) и давлении водорода 1.5 МПа, они установили, что активность циглеровских никелевых катализаторов в 22 раза выше активности гетерогенного промышленного никеля.³⁵ Авторы работы³⁵ считают, что низкая концентрация никеля (от 10 до 200 ppm) и его высокая активность должны с избытком компенсировать стоимость циглеровского катализатора. Гидрирование касторового масла на этих катализаторах протекает селективно, а нежелательная 12-кетостеариновая кислота образуется в незначительном количестве, что является также преимуществом этих систем перед гетерогенными никелевыми катализаторами. Кроме того, найден оригинальный и экономический способ отделения катализатора. Энергичное смешивание продукта гидрирования с 10% воды при 373 К приводит к выпадению осадка, а последующая фильтрация с 0.2% коактиватора позволяет выделить продукт, содержащий только 0.0001% Ni.

Работы французских ученых вызвали большой интерес в мире и были запатентованы в 10 странах. В патентах^{36, 37} описано гидрирование соевого масла без растворителя; катализатор готовили из соли переходного металла и горячего концентрированного раствора алкила алюминия, что, несомненно, является существенным недостатком данного метода. В качестве катализаторов гидрирования был заявлен широкий круг переходных металлов, таких как Ni, Cr, Ag, Cu, Ni-Ag, Ni-Mn, Ni-Fe, Ni-Cu в виде пальмитатов, стеаратов, олеатов, октоатов и т.д. В ряде случаев проведено закрепление металлокомплексов на оксидных носителях — Al_2O_3 , SiO_2 , Cu_2O_3 . Показано, что наиболее активным катализатором является стеарат никеля (NiSt) ($W_{\text{уд}} = 16.3$ моль $\text{H}_2 \cdot (\text{г-ат Ni})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) при этом селективность превращения диенов в моноены достигает 76%. Высокоселективные катализаторы на основе $\text{NiSt}_2 - \text{CuSt}_2$ и $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{Py}_2$ имеют низкую активность ($W_{\text{уд}} = 0.63$ и 0.9 моль $\text{H}_2 \cdot (\text{г-ат Ni})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ соответственно).

Для выяснения механизма селективного гидрирования жиров был применен метод моделирования, основанный на

химическом введении меток в линоленовые, линолевые и олеиновые цепи.³⁸ Было показано, что в линоленовой кислоте, гидрируемой на никелевом катализаторе до полного превращения триена, содержится не только 3.5–5.0% диена, но и 3–4% моноена (начальное содержание линоленовой кислоты 7–10%). Следовательно, одновременно с насыщением триена происходит насыщение и образовавшегося из него диена.

При гидрировании метиловых эфиров соевого масла происходит одновременное насыщение диена и моноена.³⁹ Предложен каталитический цикл, включающий в себя комплекс $\text{Ni}(0)$ с координированными диеном и моноеном. При этом авторы работы³⁹ исходят из того, что окислительное присоединение водорода происходит уже после координации субстрата с металлом к так называемому «обнаженному никелю», предположительно возникающему при взаимодействии соли никеля с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ по схеме:

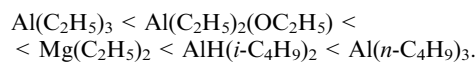


Основной вывод, сделанный в работе³⁹ в отношении селективности рассматриваемых систем — это повышенное содержание стеарата в конечном продукте, что, по мнению авторов, является неустраняемым недостатком никелевых циглеровских катализаторов.

Однако, как будет показано ниже, при определенных условиях приготовления катализатора и при использовании Al-органического компонента (типа алумоксана) могут быть получены никелевые системы, в присутствии которых процесс гидрирования диена до моноена протекает с селективностью 93–100%.

Селективный катализатор гидрирования линолената соевого масла до линолеата на основе стеарата меди с триэтилалюминием и диэтилмагнием был предложен в работе⁴⁰. При температуре до 443 К, давлении водорода до 1.5 МПа и содержании меди в масле 0.1–0.025% удалось снизить содержание линолената в продукте до 0.75%, при этом количество стеарата увеличивалось с 3.9 до 5.2%. Повышение активности таких систем достигалось путем использования триалкилкремния в качестве алкилирующего компонента, однако селективность при этом несколько ухудшалась.⁴¹

Более подробно свойства медных катализаторов, а также способы увеличения их активности рассмотрены в работе⁴⁰. На активность медного катализатора большое влияние оказывает природа алкилирующего компонента, положительное действие которого повышается в ряду:



Добавление оксида алюминия к катализатору $\text{CuSt}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ увеличивало активность последнего в пять раз.⁴² Такое активирующее действие Al_2O_3 было объяснено адсорбцией на нем вредных примесей (фосфатидов, свободных жирных кислот и др.), отравляющих катализатор. В работе⁴² описан также эксперимент по гидрированию соевого масла с добавкой различных количеств этанола. Добавка 0.5% этанола снижает иодное число на 20 единиц (т.е. активирует катализатор) по сравнению с катализатором без добавки. Добавка 1–2% этанола дает обратный эффект, а в присутствии 5% этанола гидрирование масла практически прекращается. По мнению Кориталы,⁴² это связано с взаимодействием этанола с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Концентрация этанола 0.5% достаточна для замещения одной этильной группы в $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ на этокси-группу; образующийся при этом

Таблица 1. Влияние природы Al-органического компонента никельорганического катализатора на активность, селективность и термодинамические характеристики процесса гидрирования глицеридов подсолнечного масла (Al: Ni — оптимальное)

Al-органическое соединение	T, К	Растворитель	$W_{уд.}$ моль H_2 / (г · ат Ni) · мин ⁻¹	S, %	$k \cdot 10^2$, мин ⁻¹	ΔE^* , ^a кДж · моль ⁻¹	ΔS^* , ^b энтр.ед.
Al(C ₂ H ₅) ₃	313	Гептан	78.0	87.5	1.8	17.4	–0.24
	423	Без растворителя	14.8	94.6	—	30.7	–0.20
Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃	313	Гептан	76.0	89.0	1.2	24.6	–0.20
	423	Без растворителя	21.8	93.0	—	26.1	–0.21
Al(C ₉ H ₁₉) ₃	313	Гептан	48.0	90.5	0.29	30.1	–0.19
	423	Без растворителя	9.0	94.6	—	28.3	–0.19
Al ₂₁ O ₁₉ (C ₂ H ₅) ₂₃	313	Гептан	24.5	91.0	0.9	24.0	–0.16
	353	Без растворителя	5.9	99.8	—	33.1	–0.22
Al ₂ O(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₄	313	Гептан	72.0	84.5	1.2	19.6	–0.20
	423	Без растворителя	49.8	99.8	—	22.5	–0.21
Al ₈ O ₇ (<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₁₀	313	Гептан	42.0	85.0	0.5	27.1	–0.18
	423	Без растворителя	27.7	98.3	—	—	—

^a ΔE^* — кажущаяся энергия активации.^b ΔS^* — энтропия активации.

Al(OC₂H₅)(C₂H₅) дает лучший катализатор со стеаратом меди, чем Al(C₂H₅)₃. При более высоких концентрациях этанола происходит разложение триэтилалюминия.

В работах ^{43–53} для гидрирования подсолнечного масла в растворителе (гептан) при 293–353 К широко использовались катализаторы на основе стеаратов никеля, кобальта, хрома, меди, железа, а также их смесей и алкилирующий агент — триэтилалюминий. Установлен следующий ряд активности: NiSt₂ > CoSt₂ >> FeSt₃ > CrSt₃ > CuSt₂. Отношение Al: M, необходимое для получения катализатора с максимальной активностью в гидрировании существенно зависит от температуры. Найден нулевой порядок по субстрату и порядок, близкий к первому, по катализатору и водороду. Селективность гидрирования линолеата в олеат во всех случаях возрастала с увеличением температуры и с ростом концентрации субстрата.

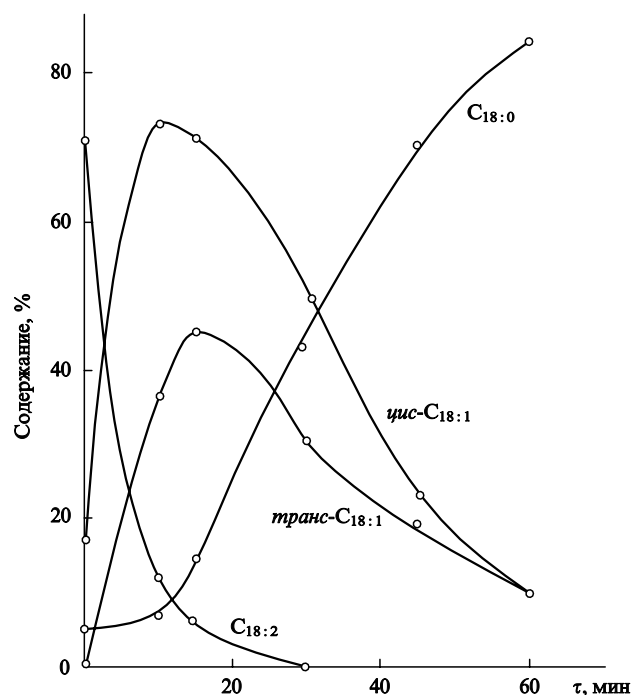
Нанесение стеаратов Ni, Co, Fe на Al₂O₃ увеличивало активность металлоорганических катализаторов в растворителе, но селективность при этом снижалась.^{45–48} Катализатор NiSt₂/Al₂O₃—Al(C₂H₅)₃ был предложен для получения тристеарина в мягких условиях.⁴⁹

Наибольшее увеличение активности катализатора в процессе нанесения (почти в 60 раз по сравнению с ненанесенным катализатором) наблюдалось для системы FeSt₃/Ni(OH)₂—Al(C₂H₅)₃ (см.⁵⁰). Максимальная скорость (225.1 моль H₂ · (г · ат Fe)⁻¹ · мин⁻¹) отмечалась при 50%-ном содержании стеарата железа на Ni(OH)₂.

С целью интенсификации гидрирования растительных масел в растворителях в работе⁵¹ описано использование донорных добавок к катализатору NiSt₂—Al(C₂H₅)₃ (воды, глицерина, трибутилового эфира фосфорной кислоты и этанола). Добавки увеличивали скорость реакции в 1.2–1.8 раза. Максимальные скорости наблюдались при следующих соотношениях добавок и никеля: 5:1 (вода и этанол), 1:1 (трибутиловый эфир фосфорной кислоты), 5:1 (глицерин). В отличие от работы⁴², где активирующий эффект этанола объяснялся образованием этоксигрупп, авторы работы⁵¹ в случае добавок воды и этанола предполагали образование алкилалюмоксанов, т.е. соединений с группой Al—O—Al (R₂Al(OAIR)_nOAlR₂). Действительно, специально проведенные исследования с использованием различных алкилалюмоксанов^{54–81} позволили получить высокоактивные, селективные и термостойкие катализаторы гидрирования жиров.

Авторы работ^{69,70}, использовав в качестве алкилирующего компонента довольно широкий набор триалкилов

алюминия (R = C₂H₅, *i*-C₄H₉, C₉H₁₉) и алюмоксанов (R = C₂H₅, *i*-C₄H₉ и *n* = 0, 2, 4, 8, 18, 21) нашли, что на селективность гидрирования в отсутствие растворителя практически не оказывает влияния природа алкильного радикала (табл. 1). Следовательно, соотношения как констант устойчивости комплексов с линолеатом и олеатом, так и скоростей превращения линолеата в олеат для комплексов с различными R близки. Снижение же скорости гидрирования при 313 К с повышением молекулярной массы радикала Al-органического соединения объяснено снижением восстанавливающей способности в ряду C₂H₅, *i*-C₄H₉, C₉H₁₉ и нарастающим стерическим препятствием при активации субстрата.

**Рис. 1.** Кинетика гидрирования подсолнечного масла: изменение жирнокислотного состава катализата, полученного на NiSt₂—Al₂O(C₂H₅)₄ (Al/Ni = 11, 423 К, 0.05% Ni в масле)

Масло без растворителя гидрируется с меньшей скоростью, чем в гептане (см. табл. 1). На всех катализаторах с алкилалюмоксанами в отсутствие растворителя реакция протекает с селективностью превращения линолеата в олеат 92–100%.

Кинетика гидрирования подсолнечного масла (1 кг) и изменение жирнокислотного состава при 423 К и атмосферном давлении показана на рис. 1. Гидрирование линолеата в присутствии 0.047% Ni в масле практически завершается в первые 15 мин. За это время содержание стеарата увеличивается с 4.5 до 16%. Скорость гидрирования *транс*-ненасыщенных изомеров ниже скорости гидрирования линолеата и *цис*-изомеров олеиновой кислоты. Через 60 мин в жире из непредельных кислот остается только 11% *транс*-изомера олеиновой кислоты.

Сравнение активности металлоорганического катализатора $\text{NiSt}_2 - (i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}_2\text{OAl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ и промышленного гетерогенного катализатора ДМ-3 (США) показало, что в присутствии первого из них 60–63%-ное превращение сходного жира достигается за 10–15 мин гидрирования при 423 К, а на ДМ-3 — за 60 мин при 473 К.

При использовании циглеровских катализаторов на основе $\text{NiSt}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при 423 К под давлением 1.0–9.0 МПа процесс гидрирования этиловых эфиров жирных кислот может быть направлен в сторону образования насыщенных жирных спиртов.⁷¹

Близкий к циглеровским системам катализатор был получен путем активации $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ магнием.⁷² Авторы работы⁷² отмечают, что указанный катализатор эффективен при гидрировании метиллинолеата при комнатной температуре, но только в присутствии добавки трифенилфосфина.

2. Природа каталитически активных комплексов

Проведенное детальное исследование катализаторов на основе $\text{FeSt}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ методами ЯГР-, ИК-, ЭПР-спектроскопии, магнитной восприимчивости и др.⁶⁹ позволило определить их состав. Были обнаружены высокоспиновые комплексы Fe(III), Fe(II) и полиядерные (по переходному металлу) ассоциированные образования со связанными ионами железа. Найденные комплексы находятся между собой в динамическом равновесии, зависящем от генезиса катализатора (содержание алюминия по отношению к металлу, температура процесса, носитель, природа и количество растворителя, газов, атмосфера, время формирования комплекса, присутствие субстрата и его природа). Полиядерные ассоциаты образуются в результате взаимодействия разновалентных комплексов переходного металла и триалкилалюминия. Оценка количества ионов переходного металла в ассоциате показала, что при отношении $\text{Al}/\text{Fe} = 7 \div 9$ они могут содержать до нескольких десятков ионов железа.

Анализ зависимости скорости гидрирования различных непредельных соединений от содержания комплексов в системе однозначно указывает на то, что активность металлоорганических катализаторов обусловлена присутствием в них полиядерных комплексов.^{60, 61}

В подтверждение полиядерной природы активного комплекса встречным синтезом были получены эффективные каталитические системы из заведомо полиядерных комплексов железа и железа с хромом.^{62–64} Взгляды на кластерную природу активных комплексов металлоорганических катализаторов высказывались также в работах^{65, 66}.

Представления о полиядерной природе активных комплексов гидрогенизационных катализаторов типа Циглера–Натта позволили предположить возможность получения синергических систем при смешении в процессе синтеза солей различных переходных металлов или при нанесении соли одного переходного металла на гидроксид другого переходного металла.^{50, 53, 73} Показано, что смешанные катализаторы не являются простой смесью комплексов индиви-

дуальных переходных металлов. Сделан вывод о том, что ион второго переходного металла входит в состав сложного полиядерного комплекса, образуя с ионом основного металла единую систему. Благодаря частичному восстановлению и электронному обмену переходные металлы в сопряженной системе комплекса имеют смешанную валентность, что придает комплексу повышенную реакционную способность.

Катализаторы $^{57}\text{FeSt}_3 - \text{NiSt}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ исследовали методом гамма-резонансной спектроскопии. Параллельно проверялась их каталитическая активность при гидрировании подсолнечного масла. Обработка полученных спектров показала,⁶⁷ что система содержит набор комплексов железа, аналогичный тому, который имел место для системы на основе $^{57}\text{FeSt}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (см.⁶⁰).

Мессбауэровские параметры соответствующих комплексов в обеих системах имеют близкие значения. Соотношение Fe:Ni мало влияет на ЯГР-спектры комплексов, однако от него существенным образом зависит относительное содержание комплексов. На рис. 2 приведено относительное содержание различных комплексов железа — высокоспиновых Fe(III), Fe(II) и ассоциированных полиядерных Fe_x — в системе $^{57}\text{FeSt}_3 - \text{NiSt}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с 10, 20, 50, 80 моль.% Ni и отношением $\text{Al}:\Sigma\text{M} = 2, 4$ и 7. Для каждого $\text{Al}:\Sigma\text{M}$ с увеличением количества стеарата никеля уменьшается относительное содержание комплексов Fe(III), т.е. добавка NiSt_2 способствует протеканию восстановительных процессов. Одновременно с увеличением количества добавленного стеарата никеля практически линейно растет относительное содержание ассоциированных полиядерных комплексов. Наиболее существенно состав системы изменяется с ростом содержания NiSt_2 при отношении $\text{Al}:\Sigma\text{M} < 4$; для $\text{Al}:\Sigma\text{M} = 7$ эти изменения значительно менее заметны, а при $\text{Al}:\Sigma\text{M} > 7$ их практически нет.

Увеличение содержания полиядерных образований может быть связано как с тем, что облегчается протекание восстановительных процессов (это вытекает из вероятного механизма образования полиядерных ассоциатов^{60, 61, 68}), так и с тем, что происходит стабилизация полиядерных комплексов при вхождении в них никеля. В последнем случае динамическое равновесие между ассоциатами и остальными комплексами переходных металлов смещается в сторону ассоциатов. Это тем более вероятно, что смешанные (гетероатомные) кластерные комплексы часто оказываются более стабильными, чем их аналоги с атомами одного переходного металла.⁶⁶

Зависимости состава системы $^{57}\text{FeSt}_3 - \text{NiSt}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, а также ее каталитической активности в процессах гидрогенизации жира от количества стеарата никеля позволяют выявить комплексы, ведущие гидрирование. Корреляционные зависимости состав—свойство показывают, что за активность смешанных систем, также как и систем на основе $^{57}\text{FeSt}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (см.⁶¹), отвечают полиядерные ассоциированные образования, поскольку лишь между их содержанием и скоростью гидрирования наблюдается прямолинейная зависимость (рис. 3).

Рассчитанная энтропия активации (образование промежуточного активного комплекса), как видно из табл. 1, при всех изменениях состава катализатора и условий процесса — величина отрицательная. Это говорит об упорядочении структуры по сравнению с исходной, т.е. об уменьшении степеней свободы. Отрицательные энтропии обычно характерны для взаимодействия исходных реагентов, включающего бимолекулярную лимитирующую стадию, переходное состояние которой достигается сближением реагентов (например, координацией молекул субстрата с ионами металла),⁷⁴ т.е. для протекания реакции через ассоциативное переходное состояние, вероятно, по согласованному (синхронному) механизму. Последний характеризуется, как правило, почти нулевой или отрицательной энтропией активации и сравнительно низким активационным барье-

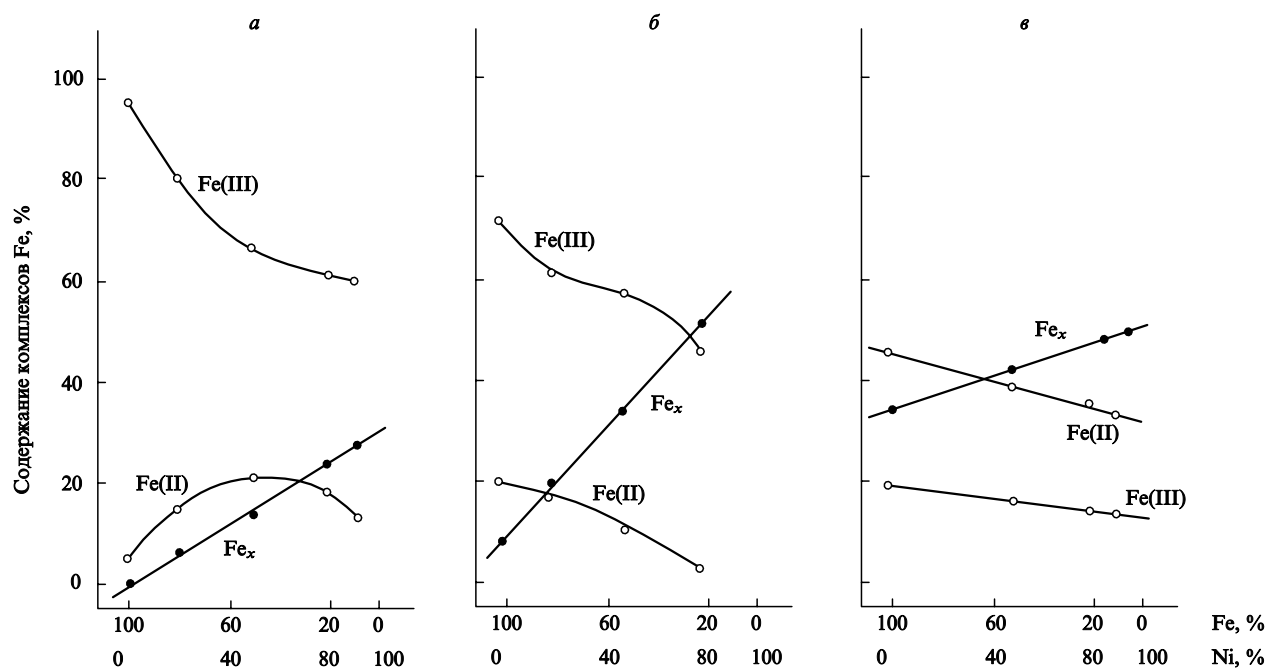


Рис. 2. Изменение содержания железных комплексов в зависимости от состава смешанного катализатора $\text{NiSt}_2\text{--FeSt}_3\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (293 К, $[\sum \text{M}] = 0.28 \cdot 10^{-3}$ моль) соотношение $\text{Al}:\sum \text{M}$: а — 2, б — 4, в — 7

ром, которые по величине меньше, чем энергии диссоциации наиболее слабых химических связей, вовлеченных в согласованный процесс.⁶⁶ Из табл. 1 видно, что кажущаяся энергия активации для изучаемого процесса — относительно низкая величина (17–34 кДж·моль⁻¹). Вероятно, при координации водорода и непредельного соединения на полиядерном комплексе имеет место строгая взаимная ориентация их с понижением энтропии активного комплекса, и в лимитирующей стадии процесса гидрирования происходит более или менее синхронное обменное взаимодействие координированных субстрата и водорода.

Систематические исследования металлоорганических катализаторов гидрирования жиров, доказательство наличия в них каталитически активных полиядерных и поливалентных комплексов и динамического равновесия между поли- и моноядерными комплексами переходных металлов, позволили авторам работ^{56, 69, 70, 73} предложить эти катали-

заторы, а также Al-органические соединения⁵⁶ в качестве добавки к гетерогенным катализаторам с целью получения на поверхности последних гетерополиядерных и гетерова- лентных комплексов — кластеров. При этом исходили из следующих представлений: 1) поверхность гетерогенных металлических катализаторов содержит полиядерные (кластерные) комплексы; 2) имеется сходство в координационной способности атомов металла на поверхности и в металло- комплексе;^{76–78} 3) поверхностные кластеры могут (подобно соединениям переходного металла в растворе) взаимодействовать с Al-органическим соединением и образовывать активные металлоорганические катализаторы на поверхности.

Действительно, как видно из рис. 4, добавление тетраэтилалюмоксана к малоактивному никель-медному гетерогенному катализатору типа ВНИИЖ-2 ($\text{Ni}:\text{Cu} = 1:2$) позволило увеличить его активность с 3–20% до 30–60%. Экспериментальная зависимость активности катализатора от количества введенного алкилалюмоксана, по-видимому, может объясняться аналогично экстремальным зависимостям в случае циглеровских катализаторов.

Первоначально, при малых концентрациях Al-органического соединения активность гетерогенного катализатора возрастала как за счет более быстрого восстановления металлов на поверхности (данные РФЭС), так и за счет образования на поверхности координационных систем с Al-органическим соединением. Дальнейшее увеличение количества Al-органического соединения приводило к закомплексованию и блокировке поверхностных атомов переходного металла алюминием, и активность катализатора падала. Особенно наглядно это видно в случае низкой концентрации гетерогенного катализатора (0.02%), когда Ni-Cu-катализатор в выбранных условиях практически не активен, а добавка тетраэтилалюмоксана позволяет «оживить» его.

Завершая обзор работ^{43–58, 63, 64, 69, 70, 73}, отметим наиболее существенные результаты, полученные в них.

Задача синтеза нового поколения катализаторов превращения жиров потребовала развития представлений о природе каталитически активных комплексов, детального иссле-

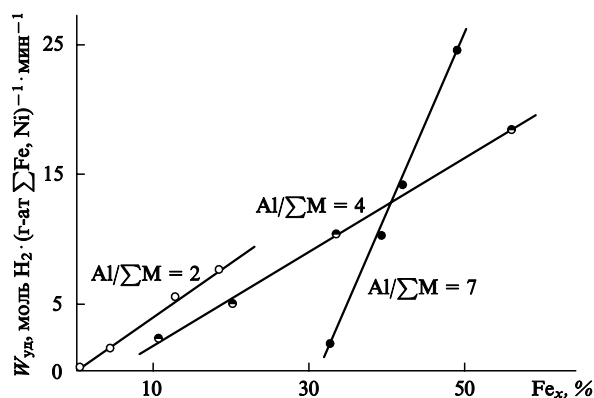


Рис. 3. Зависимость удельной скорости гидрирования линолеата подсолнечного масла от содержания полиядерных комплексов Fe в смешанном Ni-Fe-катализаторе

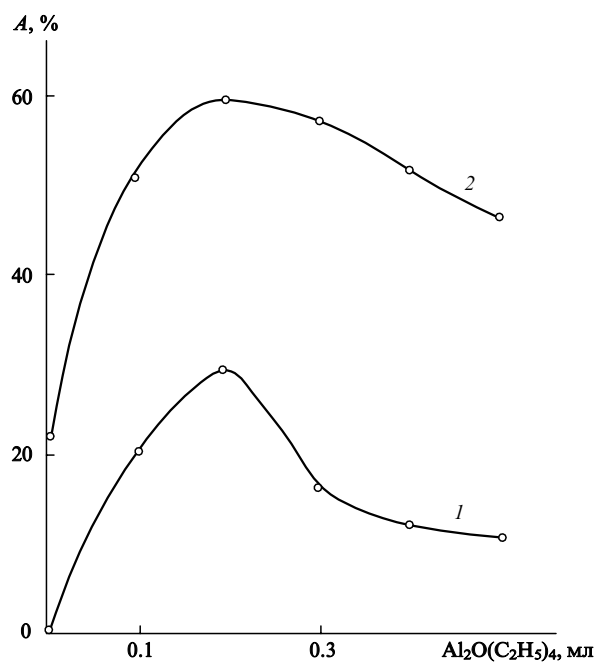


Рис. 4. Влияние добавок тетраэтилалюмоксана на активность (A) Ni-Cu-катализатора при гидрировании подсолнечного масла при 473 К. Количество Ni-Cu-катализатора: 1 — 0.03, 2 — 0.1 г

дования изменения активности при изменении условий генезиса (соотношения компонентов катализатора, температуры, давления водорода, концентрации катализатора, природы органического радикала в алюминийорганическом компоненте катализатора и др.), определения кинетических и термодинамических характеристик процесса гидрирования, а также селективности и стабильности каталитических систем и состава конечного продукта.

Исходя из качественного рассмотрения строения активных полядерных комплексов, а также из данных ЯГР-спектроскопии по влиянию природы вводимого соединениями на необратимый или обратимый (в зависимости от природы субстрата) распад этого комплекса,⁶⁰ предположено, что значительная дестабилизация полядерного комплекса при координации соединений типа жиров в растворителе происходит из-за локализации заряда на одной связи в образующемся π -комплексе за счет сильных π -акцепторных свойств субстрата. Чтобы предотвратить распад комплекса и создать избыточную электронную плотность по цепи сопряжения в полядерной системе, предложено вводить донорные добавки и изменять природу алюминиевого компонента (вместо традиционного $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ впервые были использованы алкилалюмоксаны). В результате был разработан качественно новый подход к синтезу и технологии получения металлоорганических циглеровских катализаторов и преодолены существенные недостатки катализаторов с AlR_3 (легкая воспламеняемость и взрывоопасность), которые ограничивали и усложняли синтез и применение металлоорганических катализаторов.

Таблица 2. Гидрирование растительных масел в *n*-гептане в присутствии металлокомплексных катализаторов

Каталитическая система	Условия реакции		% М в масле	Масло	$W_{\text{уд.}}$ моль $\text{H}_2 \cdot (\text{г-ат М})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	S , %	Ссылки
	T , К	p_{H_2} , МПа					
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	473	3.0 ^a	0.09	Соевое	1.0	83	3
$\text{Pd}(\text{acac})_2$	333	1.5 ^a	0.006	»	9.0	89	11
$\text{H}_2\text{PtCl}_2 - \text{SnCl}_2$	313	0.1 ^a	0.004	»	0.1	97	83
$\text{Ni}(\text{acac})_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	293	0.12	0.05	МЭСМ ^b	20.2	90	27
$\text{Ni}(\text{acac})_2 - \text{NaAlH}_2\text{R}_2$	293	0.12	0.05	»	17.2	91	27
$\text{NiSt}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	373	1.0 ^c	0.025	Соевое	16.3	73	27
$\text{NiSt}_2 - \text{CuSt}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	393	2.0 ^c	0.05	»	0.62	91	31
$\text{Ni}(\text{acac})_2\text{Py}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	333	3.0 ^c	0.1	»	0.9	95	36
$\text{CuSt}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	473	1.5 ^c	0.05	»	2.0	95	42
$\text{NiSt}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	293	0.1	0.1	Подсолнечное	21.0	84	84
	313	0.1	0.1	»	33.0	86	84
	333	0.1	0.1	»	79.0	92	84
$\text{FeSt}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	293	0.1	0.4	»	1.2	82	47
	313	0.1	0.4	»	2.0	86	47
	333	0.1	0.4	»	2.8	90	47
$\text{CoSt}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	293	0.1	0.1	»	20.0	81	45
	313	0.1	0.1	»	33.0	95	45
$\text{CuSt}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	333	0.1	0.4	»	0.08	84	84
50%-ный $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2 -$ $- \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	313	0.1	0.1	»	59.0	83	50
	333	0.1	0.1	»	149.0	93	50
$\text{NiSt}_2 - \text{Al}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	333	0.1	0.05	»	200.0	93	55, 70
$\text{NiSt}_2 - \text{Al}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	353	0.1	0.05	»	4.8	99	55, 70
	473	0.1 ^c	0.05	»	64.0	100	55, 70

^a Растворитель — уксусная кислота.

^b МЭСМ — метиловые эфиры соевого масла.

^c Реакция проводилась без растворителя.

При конструировании каталитической системы удалось значительно увеличить стабильность катализаторов за счет создания условий, затрудняющих ассоциацию полиядерных комплексов (приготовление катализаторов в растительном масле, закрепление катализаторов на носителе). Это позволило катализаторам продолжительное время сохранять первоначальную активность. Так, никельорганические катализаторы с алюмоксанами в жире не теряли активности после трех лет хранения в закрытых емкостях.

На основании развиваемых представлений о полиядерном характере каталитически активного комплекса были синтезированы смешанные Ni-M-катализаторы (M = Fe, Co, Cr, Cu). На примере системы $\text{NiSt}_2 - \text{FeSt}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ показано увеличение количества гетерополиядерных комплексов, а также установлена прямолинейная зависимость активности комплексов от содержания NiSt_2 . Положение максимума на кривой скорость—состав для смешанных катализаторов в различных условиях определяется соотношением Ni:M (M — переходный металл, т.е. имеет место кластерный эффект).

Представления о полиядерной и поливалентной природе активных комплексов катализаторов типа Циглера—Натта, а также поверхностных слоев гетерогенных катализаторов позволили предложить способ активации промышленных гетерогенных катализаторов с помощью небольших добавок металлоорганического катализатора или алюминийорганического соединения.

«Конструирование» металлоорганических систем за счет варьирования состава сокатализатора, закрепления активного комплекса на носителе или за счет его синтеза на поверхности малоактивных гетерогенных катализаторов дало возможность использовать металлоорганические катализаторы в некоторых важных для практики процессах, таких как селективное гидрирование жиров и перэтерификация глицеридов (с целью интенсификации процесса и повышения качества группы продовольственных товаров, производимых «маргариновой промышленностью») ⁷⁹ или позиционная изомеризация несопряженного линолеата (для ускорения процесса получения высыхающих масел и сопряженных диенов для органического синтеза). ^{80–83}

Ниже приведена сводная таблица (табл. 2) по использованию металлокомплексных катализаторов для гидрирования ненасыщенных глицеридов природных жиров. Таблица 2, отражающая основные работы (вышедшие после 1979 г.), позволяет сопоставить эффективность различных по природе металлокомплексных катализаторов.

Литература

1. Гидрогенизация и перэтерификация жиров и масел. Т.3 (I). (Под ред. А.Г.Сергеева и др.). Масложирпром, Ленинград, 1985
2. Б.Джеймс. Гомогенное гидрирование. Мир, Москва, 1976
3. E.Ucciani, G.Cecchi, G.Mallet. *Rev. CORPS GRAS*, **24**, 225 (1979)
4. E.Ucciani, G.Cecchi, A.Bonfand. *Rev. CORPS GRAS*, **29**, 219 (1982)
5. L.L.Diosady, W.F.Graidon, S.S.Koseoglu. *Can. Inst. Food Sci. Technol.*, **17**, 218 (1984)
6. S.Koritala, E.N.Frankel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 553 (1981)
7. I.A.Heldal, E.N.Frankel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1044 (1985)
8. R.A.Awl, E.N.Frankel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 557 (1981)
9. P.A.Berstein, W.F.Graydon, L.L.Diosady. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 680 (1989)
10. I.A.Heldal, E.N.Frankel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 756 (1984)
11. S.Koritala. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 517 (1985)
12. E.N.Frankel, J.P.Friedrich, T.R.Bessler. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 349 (1980)
13. C.Andersson, R.Larsson. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 675 (1981)
14. Н.Г.Бажирова, А.В.Новикова, Н.В.Комаров. *Кинетика гидрирования триацилглицеридов в присутствии Pd-содержащих катализаторов*. Москва, 1989; деп. в ВИНТИ № 3042-И
15. Н.В.Комаров, А.Н.Арутюнян, В.Х.Паронян. *Цис-транс-изомеризация в процессе гидрирования растительного масла на Pd-катализаторе*. Москва, 1990; деп. в ВИНТИ № 2295-В
16. Н.В.Комаров, Л.П.Абрамова, В.Х.Паронян. *Исследование и моделирование процесса гидрирования подсолнечного масла на Pd-катализаторе*. Москва, 1990; деп. в ВИНТИ № 2296-В
17. P. Van der Plank, A. Van der Ent. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 343 (1980)
18. W.I.Bland, T.C.Dine, R.Iobanputra. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 924 (1985)
19. M.Berglund, C.Andersson. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1351 (1984)
20. I.A.Heldal, E.N.Frankel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1117 (1985)
21. T.Nishiguchi, K.Fukuzumi, F.Kimura. *Gukagaku*, **32**, 726 (1983)
22. C.Bello, L.Diosaky, W.Graydon. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1587 (1985)
23. М.Таки Хан, М.Сиддики. В кн. *V Междунар. симп. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. (Тез. докл.)*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1986. С.226
24. M.Taqui Khan, S.Samad, M.Siddiqui. *J. Mol. Catal.*, **50**, 97 (1989)
25. Пат. 4963295 США; *РЖХим.*, 17P1355П (1991)
26. D.Mudesh, C.S.Narasimhan, K.Ramnarayan. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1261 (1989)
27. P.Svoboda, J.Hetflejš, J.Soucek. *Chem. Prum.*, **30**, 89 (1980)
28. Z.Vankova, P.Svoboda, J.Hetflejš. *Chem. Prum.*, **31**, 132 (1981)
29. Пат. 209695 ЧССР; *Chem. Abstr.*, **98**, 34276h (1983)
30. Пат. 197143 ЧССР; *Chem. Abstr.*, **97**, 55589g (1982)
31. Пат. 197144 ЧССР; *Chem. Abstr.*, **97**, 109783w (1982)
32. Пат. 209573 ЧССР; *Chem. Abstr.*, **98**, 18465p (1983)
33. Пат. 216087 ЧССР; *Chem. Abstr.*, **101**, 24073h (1984)
34. Пат. 214531 ЧССР; *Chem. Abstr.*, **101**, 191167w (1984)
35. G.Cecchi, E.Ucciani. *Riv. Ital. Delle Sostanze Grasse*, **56**, 235 (1979)
36. Пат. 2259896 Франция; *Chem. Abstr.*, **95**, 63729w (1980)
37. Пат. 4038295 США; *Chem. Abstr.*, **94**, 9712h (1980)
38. G.Mallet, E.Ucciani. *Rev. Fr. CORPS GRAS*, **27**, 71 (1980)
39. G.Cecchi, G.Mallet, E.Ucciani. *Riv. Ital. Delle Sostanze Grasse*, **58**, 228 (1981)
40. Пат. 4273722 США; *Chem. Abstr.*, **97**, 13826p (1982)
41. S.Koritala. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 701 (1981)
42. S.Koritala. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **59**, 309 (1982)
43. Н.Ф.Носкова, Д.В.Сокольский. *Кинетика и катализ*, **23**, 1382 (1982)
44. Н.Ф.Носкова, Н.И.Марусич, Г.Н.Шарифканова. В кн. *V Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе. (Тез. докл.)*. Наука, Алма-Ата, 1978. С.144
45. Г.Н.Шарифканова, Н.Ф.Носкова, Д.В.Сокольский. *Журн. прикл. химии*, **52**, 2422 (1979)
46. Н.И.Марусич, Н.Ф.Носкова, Д.В.Сокольский. *Журн. прикл. химии*, **52**, 2558 (1979)
47. Н.Ф.Носкова, А.Ж.Казимова, Д.В.Сокольский. *Журн. прикл. химии*, **54**, 653 (1981)
48. Т.А.Петрова, Н.Ф.Носкова. *Изв. АН КазССР, Сер. хим.*, (5), 27 (1980)
49. А.с. 1062251 СССР; *Бюл. изобрет.*, **47** (1983)
50. А.Ж.Казимова, А.Р.Бродский. *Жидкофазная очистка газа окислением и восстановлением примесей*. Наука, Алма-Ата, 1985
51. Н.И.Марусич, Н.Ф.Носкова. *Изв. АН КазССР. Сер. хим.*, (5), 31 (1980)
52. Н.Ф.Носкова, Н.И.Марусич, А.Ж.Казимова. В кн. *XIV Чугуевское Всесоюз. совещание по химии комплексных соединений. (Тез. докл.)*. ИХТИ, Иваново, 1981. С.396
53. Н.Ф.Носкова, С.Р.Савельев, Т.А.Петрова. *Изв. АН КазССР. Сер. хим.*, **6**, 42 (1983)
54. С.Р.Савельев, Н.Ф.Носкова, Н.Н.Корнеев, И.М.Храпова. В кн. *V Междунар. симп. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. (Тез. докл.)*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1986. С.213
55. Р.С.Савельев, Р.Л.Перкель, Н.Ф.Носкова. В кн. *VII Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Ч.3. (Тез. докл.)*. Наука, Алма-Ата, 1988. С.144
56. S.R.Savel'ev, N.F.Noskova, N.L.Melamud. In *The VIIth Int. Symp. on Heterogeneous Catalysis Part 2. (Abstracts of Reports)*. Bourgas, 1991. P.793

57. С.Р.Савельев, Н.Ф.Носкова, Н.Н.Корнеев, И.М.Храпова. *Журн. прикл. химии*, **64**, 2190 (1991)
58. Н.Ф.Носкова, А.Ж.Казимова, С.Р.Савельев. *Журн. орг. химии*, **28**, 1352 (1992)
59. M.F.Sloan, A.S.Matlack, D.S.Breslow. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 4014 (1963)
60. А.Р.Бродский. Дис. канд. хим. наук. ИОКЭ АН КазССР, Алма-Ата, 1987
61. А.Р.Бродский, Н.Ф.Носкова, Д.В.Сокольский. В кн. *VI Европейская конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.)*. ИОС АН ЛатвССР, Рига, 1985. С.75
62. N.F.Noskova, A.Zh.Kazimova, N.P.Ovchinnikova. In *The XXVth Int. Conf. on Coordination Chemistry (Abstracts of Reports)*. Nanning, China, 1987. P.734
63. Н.Ф.Носкова, А.Ж.Казимова, Н.П.Овчинникова. *Кинетика и катализ*, **31**, 213 (1990)
64. М.М.Мансуров, Г.Л.Семенова, Н.Ф.Носкова. *Журн. прикл. химии*, **63**, 2003 (1990)
65. Ф.К.Шмидт. *Катализ комплексами металлов первого переходного ряда реакций гидрирования и димеризации*. Изд-во ИРГУ, Иркутск, 1986
66. A.Rufinska, R.Giezyński. *Wiadomosci Chem.*, **34**, 291 (1980)
67. А.Р.Бродский, С.Р.Савельев, Н.Ф.Носкова. *Журн. физ. химии*, **63**, 1931 (1989)
68. A.R.Brodskii, V.F.Vozdvizhenskii, N.F.Noskova, N.I.Marusich, D.V.Sokol'skii. *J. Organomet. Chem.*, **178**, 325 (1979); **179**, 139 (1980)
69. С.Р.Савельев, Н.Ф.Носкова. *Кинетика и катализ*, **34**, 1 (1994)
70. С.Р.Савельев, Н.Ф.Носкова, И.М.Храпова, Н.Н.Корнеев. В кн. *IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. Т.4. (Тез. докл.)*. ИОХФ АН СССР, Ленинград, 1984. С.120
71. B.Fell, A.Kotoko. *Fette Wiss. Technol.*, **92**, 338 (1990)
72. F.Scott. *J. Organomet. Chem.*, **384**, 17 (1990)
73. N.F.Noskova, A.R.Brodskii, S.R.Savel'ev. *J. Mol. Catal.*, **55**, 94 (1989)
74. А.Накамура, М.Цуцуи. *Принципы и применение гомогенного катализа*. Мир, Москва, 1983
75. G.Henrice-Olive, S.Olive. *Top. Curr. Chem.*, **67**, 107 (1976)
76. R.Augustine, J.Van Pappen. *Ann. N-Y. Acad. Sci.*, **172**, 244 (1970)
77. R.Ugo. *The V-th Int. Congr. of Catalysis (Abstracts of Reports)*. Palm-Beach, USA, 1972
78. Д.В.Сокольский, Я.А.Дорфман. *Координация и гидрирование на металлах*. Наука, Алма-Ата, 1975
79. С.Р.Савельев, И.М.Храпова, Н.Ф.Носкова, Н.Н.Корнеев. *Журн. орг. химии*, **25**, 283 (1989)
80. С.Р.Савельев, Н.Ф.Носкова. В кн. *Всесоюз. конф. по применению металлокомплексного катализа в органическом синтезе. (Тез. докл.)*. БНЦ УрО АН СССР, Уфа, 1989. С.54
81. С.Р.Савельев, Н.Ф.Носкова. В кн. *III Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Ч.2, (Тез. докл.)*. БНЦ УрО АН СССР, Уфа, 1985. С.214
82. Н.Ф.Носкова, Д.В.Сокольский, Н.Л.Меламуд. *Журн. прикл. химии*, **53**, 1830 (1980)
83. L.P.van't Hof, B.G.Linsen. *J. Catal.*, **7**, 295 (1967)
84. Н.Ф.Носкова. Дис. д-ра хим. наук. ИОКЭ НАН РК, Алма-Ата, 1985

METAL-COMPLEX CATALYSTS FOR HYDROGENATION OF UNSATURATED GLYCERIDES OF NATURAL OILS

S.R.Savel'ev, N.F.Noskova

*Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of Kazakhstan Academy of Sciences
142, Ul. K.Marx, 480100 Almaty, Republic of Kazakhstan*

A great body of data concerning the use of organometallic catalysts for hydrogenation of natural oils in the period after 1979 is generalized. The most promising are organometallic Ziegler–Natta type catalysts. The nature of catalytically active organometallic complexes for hydrogenation of oils is discussed.

Bibliography — 84 references.

Received 4th July 1994