

油酸直接马来酸化制备 C₂₂-三元羧酸

陈治家, 赵 杰, 张铭远, 邓林江, 钮腾飞

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:为解决 C₂₂-三元羧酸合成过程中均相催化剂残留、原料价格较高等问题,以油酸为原料,在路易斯酸催化下与马来酸酐进行 Alder-ene 加成反应,水解后得到 C₂₂-三元羧酸。对 C₂₂-三元羧酸的合成条件进行优化并对产物进行了鉴定;制备 C₂₂-三元羧酸钠表面活性剂并研究其表面性能。结果表明:C₂₂-三元羧酸合成的最佳条件为以 FePO₄为催化剂、催化剂用量 3% (以油酸物质的量计)、马来酸酐与油酸物质的量比 3:1、反应温度 180 °C、反应时间 10 h,在此条件下 C₂₂-三元羧酸产率达到 78%,油酸转化率为 77.4%;通过质谱及核磁共振表征证明得到了较纯的 C₂₂-三元羧酸;催化剂经过 5 次回收利用并未出现明显的活性降低;以 C₂₂-三元羧酸为原料制备的 C₂₂-三元羧酸钠表面活性剂的临界胶束浓度为 3.61×10^{-3} mol/L,在临界胶束浓度下的表面张力为 28.39 mN/m。综上,油酸在 FePO₄催化下直接马来酸化制备 C₂₂-三元羧酸,工艺绿色,原料成本较低,并可作为表面活性剂制备的良好原料。

关键词:油酸;马来酸酐;C₂₂-三元羧酸;Alder-ene 反应

中图分类号:TQ225.2;TQ423.3+1 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2023)01-0060-06

Preparation of C₂₂-tricarboxylic acid by Maleinisation of oleic acid

CHEN Zhijia, ZHAO Jie, ZHANG Mingyuan, DENG Linjiang, NIU Tengfei

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: To solve the problems of homogeneous catalyst residue and high raw material price in the synthesis of C₂₂-tricarboxylic acid, using oleic acid as the raw material, Lewis acid as catalyst, the Alder-ene addition reaction of oleic acid and maleic anhydride was realized, and C₂₂-tricarboxylic acid was obtained after hydrolysis. The synthesis conditions of C₂₂-tricarboxylic acid were optimized and the product was identified, and its product was neutralized to prepare C₂₂-tribasic acid sodium surfactant and its surface properties were studied. The results showed that the optimal conditions for C₂₂-tricarboxylic acid synthesis were obtained as follows: with Lewis acid FePO₄ as catalyst, dosage of catalyst 3% (calculated by the mole of oleic acid), molar ratio of maleic anhydride to oleic acid 3:1, reaction temperature 180 °C, and reaction time 10 h. Under the optimal conditions, the yield of C₂₂-tricarboxylic acid could reach 78% and oleic acid conversion rate was 77.4%. It was proved that C₂₂-tricarboxylic acid was obtained through mass spectrometry and nuclear magnetic resonance characterization. There was no obvious decrease in activity of catalyst after 5 times of recycling. The critical micelle concentration of C₂₂-tribasic acid sodium surfactant prepared by C₂₂-tricarboxylic acid was 3.61×10^{-3} mol/L, and the surface tension (γ) reached 28.39 mN/m. In conclusion, the preparation process of C₂₂-tricarboxylic acid by the Alder-ene addition reaction of oleic acid and maleic anhydride with FePO₄ as catalyst is green and the cost of materials is low, and the C₂₂-tricarboxylic acid prepared can used as good material for surfactant preparation.

Key words: oleic acid; maleic anhydride; C₂₂-tricarboxylic acid; Alder-ene addition reaction

收稿日期:2021-11-22;修回日期:2022-10-06

基金项目:国家自然科学基金(21808085)

作者简介:陈治家(1996),男,在读硕士,研究方向为油脂类精细化学品合成与应用(E-mail)1873603924@qq.com。

通信作者:钮腾飞,副教授,硕士生导师,博士(E-mail)niutf@jiangnan.edu.cn。

随着石油资源的不断减少和价格高涨,以及人们环保意识的增强和开发环境友好型化工产品、减

少对不可再生资源的使用等观念的深入人心,天然油脂作为石油资源的替代原料越来越受到重视^[1-5]。除了生物柴油被大量生产和使用外,以天然油脂替代石油为原料制备各种精细化学品乃至大宗化学品的研究和商品化生产在全球蓬勃兴起,快速发展。例如:常见的天然脂肪酸盐可作为优良的表面活性剂^[6];环氧化不饱和脂肪酸衍生物可被用作塑料中的增塑剂和稳定剂^[7];由亚油酸异构化生产的共轭亚油酸被广泛应用于医药、食品、保健品、化妆品等领域^[8-10]。

C_{22} -三元羧酸是含有3个羧基的二十二碳脂肪酸衍生物,由于特殊的结构使其被广泛地应用于润滑油、树脂添加剂、印刷油墨、绿色表面活性剂、切削液等方面^[11-12]。因此,近年来研究人员致力于开发不饱和脂肪酸马来酸化制备 C_{22} -三元羧酸的方法。目前, C_{22} -三元羧酸的制备主要以亚油酸为原料进行两步反应,首先亚油酸通过碱异构化生成共轭亚油酸,然后共轭亚油酸与马来酸发生Diels-Alder反应得到 C_{22} -三元羧酸^[13-15]。由于共轭亚

油酸的合成步骤通常需要使用过量氢氧化钠等强碱,且反应结束后需要大量的酸来中和,产生大量三废,严重污染环境,不符合当前绿色化学的要求。研究人员以 I_2 为催化剂实现了亚油酸直接马来酸化合成 C_{22} -三元羧酸^[16-17],然而 I_2 在反应中难以回收,导致产物色泽较深。此外,亚油酸在天然脂肪酸中价格较高,阻碍了此类方法的应用。油酸是主要的天然不饱和脂肪酸^[18],年产量大且价格便宜,因此采用油酸作为原料制备 C_{22} -三元羧酸具有更好的应用前景。研究人员提出利用醋酸铯、氯化铯等催化油酸制备 C_{22} -三元羧酸的方法,产物分别为含有六元环和支链状的 C_{22} -三元羧酸,但是由于催化剂价格高且难以回收,此方法也难以大规模应用^[19]。

本文以廉价的工业油酸为原料,以路易斯酸作为催化剂,实现了油酸与马来酸酐的Alder-ene反应,水解后得到 C_{22} -三元羧酸,其合成路线如图1所示。同时以制备的 C_{22} -三元羧酸为原料制备了 C_{22} -三元羧酸钠表面活性剂,并对其性能进行研究。

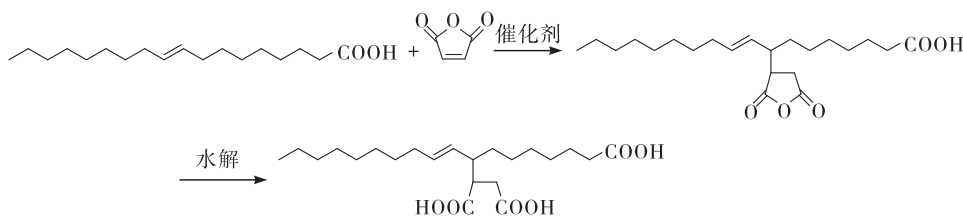


图1 三元羧酸合成路线

1 材料与方法

1.1 实验材料

油酸(油酸90%,硬脂酸10%),德州晟昊生物科技有限公司;马来酸酐、正己烷、磷酸铁、硫酸铁、三氯化铁、三氯化铝、氯化锌、硫酸铝、五氯化铌、乙醇、无水乙醚,均为分析纯,国药试剂公司;去离子水。

DF-101Z 恒温水浴锅;FA2204 电子分析天平;德国 Vacuubrand RC6 型真空泵;FYXD 永磁旋转搅拌高压釜;CLT-1A 磁力搅拌电热套;VCT 160 皮拉尼真空计;GC9790 气相色谱仪,浙江福立分析仪器有限公司;MALDI SYNAPT MS 液相色谱四极杆飞行时间串联质谱联用仪,美国沃特世公司;AVANCE III HD 400 MHz 核磁共振谱仪,德国布鲁克有限公司;K100 全自动表面张力仪。

1.2 实验方法

1.2.1 C_{22} -三元羧酸的合成

取50 g油酸与一定量的马来酸酐以及路易斯酸催化剂加入到高压釜中,使用高纯氮气反复充放

3次以置换反应釜内的空气。升温至一定温度后,恒温搅拌反应一定时间。自然冷却,待反应釜内温度降至80℃左右时,过滤回收催化剂,向反应液中加入10 mL去离子水,继续升温至120℃水解1 h。待体系温度降至室温后加入200 mL无水乙醚稀释,使用饱和氯化钠溶液洗涤有机相,去除多余的马来酸酐,直至体系呈中性。有机相利用无水硫酸钠除水后减压旋蒸去除溶剂,得到粗产物,主要为 C_{22} -三元羧酸和单体酸的混合物。将粗产物加入到三口烧瓶中,组装减压蒸馏装置并接入真空表,通过磁力搅拌电热套加热升温,同时使用真空泵将装置抽真空,保持30 Pa的残压,180℃时收集第一馏分,270℃时收集第二馏分,将第二馏分再次减压蒸馏得到 C_{22} -三元羧酸。

1.2.2 产物组成分析

利用气相色谱对1.2.1中各馏分的组成进行分析。甲酯化:在38 mL耐压管中加入0.1 g样品和4 mL体积分数1%的硫酸-甲醇溶液,密封后在80℃水浴条件下恒温0.5 h,反应结束后取出耐压

管,加入 10 mL 饱和氯化钠溶液,使用 2 mL 正己烷萃取 3 次并收集有机相,除水后进行气相色谱分析。

GC 条件: FFAP 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气为氮气,柱前压 0.14 MPa; 氢气压力 0.1 MPa; 空气压力 0.05 MPa; 柱箱温度 210 °C; 检测器温度 320 °C; 汽化室温度 320 °C。采用峰面积归一化法计算各组分的含量。

按下式计算油酸转化率 (X) 和 C_{22} -三元羧酸产率 (S)。

$$X = \left(1 - \frac{x_1 y_2}{x_2 y_1}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$S = m/M \times 100\% \quad (2)$$

式中: x_1 为原料中硬脂酸质量分数,为 10%; y_1 为原料中油酸质量分数,为 90%; x_2 为产物第一馏分中硬脂酸质量分数; y_2 为产物第一馏分中油酸质量分数; m 为产物第二馏分质量; M 为 C_{22} -三元羧酸理论质量。

1.2.3 产物鉴定

采用质谱对产物的相对分子质量进行测定。配制质量浓度为 0.1 g/L 的样品溶液,对其进行质谱表征,溶剂为甲醇(色谱纯)。MS 条件: 电子轰击离子源(EI), 电离能 70 eV, 传输线温度 250 °C, 离子化温度 200 °C, 发射电流 150 mA, 检测器电压 1 500 V, 扫描范围(m/z) 100 ~ 620。

采用核磁共振谱仪(^1H NMR)对产物进行定性,室温下以四甲基硅烷(TMS)为内标物、氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂在 400 MHz 条件下获得 ^1H NMR 谱图。

1.2.4 C_{22} -三元酸钠的制备及性能测定

取 4.8 g 氢氧化钠(120 mmol)溶于 100 mL 去离子水得到氢氧化钠溶液,加热到 80 °C,边搅拌边缓慢加入 15.92 g(40 mmol) C_{22} -三元羧酸。溶液降至室温后转移进 1 000 mL 容量瓶并用去离子水定容,得到浓度为 40 mmol/L 的 C_{22} -三元酸钠溶液。

将上述 C_{22} -三元酸钠溶液稀释配制成浓度分别为 3.98×10^{-4} 、 6.3×10^{-4} 、 1×10^{-3} 、 1.58×10^{-3} 、 2.51×10^{-3} 、 3.98×10^{-3} 、 6.3×10^{-3} 、 1×10^{-2} 、 1.58×10^{-2} 、 2.51×10^{-2} 、 3.98×10^{-2} mol/L 的 C_{22} -三元酸钠(表面活性剂)溶液,并使用全自动表面张力仪采用吊环法在 25 °C 下测定其表面张力。根据结果绘制表面张力(γ)随表面活性剂浓度对数($\lg c$)的变化曲线,曲线拐点对应溶液浓度即为表面活性剂的临界胶束浓度^[20]。

2 结果与讨论

2.1 C_{22} -三元羧酸合成条件优化

2.1.1 催化剂筛选

路易斯酸作为催化剂,可以降低 Alder-ene 反应的温度,加快反应速率。固定催化剂用量 3% (以油酸物质的量计,下同)、马来酸酐与油酸物质的量比 3:1、反应温度 180 °C、反应时间 10 h,不同的路易斯酸催化剂的催化效果见表 1。

表 1 不同路易斯酸催化剂的催化效果

催化剂	油酸转化率/%
AlCl_3	42.92
FeCl_3	12.67
BF_3 乙醚	13.50
ZnCl_2	21.30
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	53.92
NbCl_5	53.50
PdCl_2	51.86
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	58.43
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	59.76
FePO_4	77.73

由表 1 可知,在筛选的几种典型路易斯酸催化剂中,除 FeCl_3 外,铁的路易斯酸盐的催化活性均高于其他几种路易斯酸催化剂,尤其是同等条件下 FePO_4 催化反应的油酸转化率可达到 77.73%,因此选取 FePO_4 为催化剂进行条件优化。

2.1.2 催化剂用量对 C_{22} -三元羧酸产率的影响

催化剂用量很大程度上影响到生产成本,在合适的范围内尽可能减少催化剂用量以降低催化剂成本及回收成本。在马来酸酐与油酸物质的量比 3:1、反应温度 180 °C、反应时间 10 h 的条件下,研究催化剂用量对 C_{22} -三元羧酸产率的影响,结果如图 2 所示。

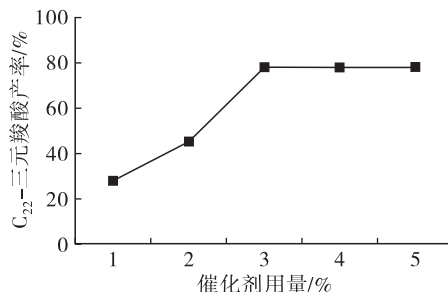


图 2 催化剂用量对 C_{22} -三元羧酸产率的影响

由图 2 可知,催化剂用量对 C_{22} -三元羧酸产率影响很大,当催化剂用量从 1% 增加到 3% 时, C_{22} -三元羧酸产率从 28% 增加到 78%。随着催化剂用量的继续增加, C_{22} -三元羧酸产率几乎不变。因此,最佳催化剂用量为 3%。

2.1.3 马来酸酐与油酸物质的量比对 C_{22} -三元羧酸产率的影响

由于马来酸酐沸点较低,在反应过程中会大量挥发,因此过少的马来酸酐可能会导致其与油酸接触不充分而影响 C_{22} -三元羧酸产率,而过多的马来酸酐则可能会导致原料的浪费。在催化剂用量 3%、反应温度 180 °C、反应时间 10 h 的条件下,研究马来酸酐与油酸物质的量比对 C_{22} -三元羧酸产率的影响,结果如图 3 所示。

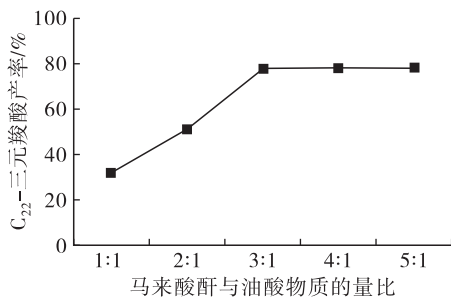


图3 马来酸酐与油酸物质的量比对 C_{22} -三元羧酸产率的影响

由图 3 可知,当马来酸酐与油酸物质的量比为 1:1 时, C_{22} -三元羧酸产率仅为 32%, 原因是大部分马来酸酐是以气态形式存在于容器内,未参与反应。马来酸酐与油酸的物质的量比增加到 3:1 时, C_{22} -三元羧酸产率为 78%, 而继续增加马来酸酐的量则不能提高 C_{22} -三元羧酸产率。因此,最佳马来酸酐与油酸物质的量比为 3:1。

2.1.4 反应温度对 C_{22} -三元羧酸产率的影响

温度不仅影响反应的速度,还会显著影响产物的颜色,从而进一步影响产品的后处理步骤。在马来酸酐与油酸物质的量比 3:1、催化剂用量 3%、反应时间 10 h 的条件下,研究反应温度对 C_{22} -三元羧酸产率的影响,结果如图 4 所示。

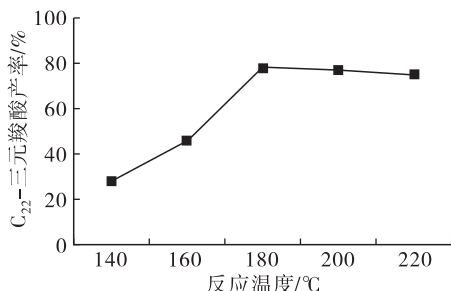


图4 反应温度对 C_{22} -三元羧酸产率的影响

由图 4 可知, C_{22} -三元羧酸产率在 180 °C 之前随反应温度升高而快速提高,且产物颜色为淡黄色,但在 180 °C 之后随反应温度进一步升高, C_{22} -三元羧酸产率稍有降低,且产物的颜色进一步加深。较高的温度会引起双键氧化,使产物颜色加深。因此,

选择最佳反应温度为 180 °C。

2.1.5 反应时间对 C_{22} -三元羧酸产率的影响

在马来酸酐与油酸物质的量比 3:1、催化剂用量 3%、反应温度 180 °C 的条件下,研究反应时间对 C_{22} -三元羧酸产率的影响,结果如图 5 所示。

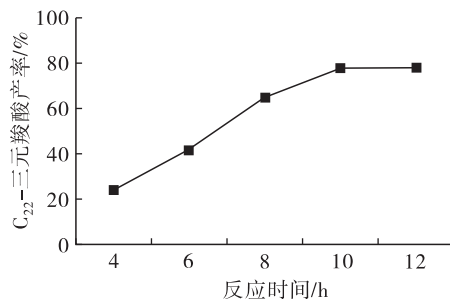


图5 反应时间对 C_{22} -三元羧酸产率的影响

由图 5 可知:随着反应时间从 4 h 延长到 10 h, C_{22} -三元羧酸产率从 24% 逐渐提高到 78%, 此时油酸转化率为 77.4%; 10 h 后,进一步延长反应时间, C_{22} -三元羧酸产率不再提高。因此,最佳反应时间为 10 h。

综上, C_{22} -三元羧酸合成的最佳条件为以 $FePO_4$ 为催化剂,催化剂用量 3%,马来酸酐与油酸物质的量比 3:1,反应温度 180 °C,反应时间 10 h。

2.2 产物及鉴定

最佳条件下制备的产物质谱图如图 6 所示。

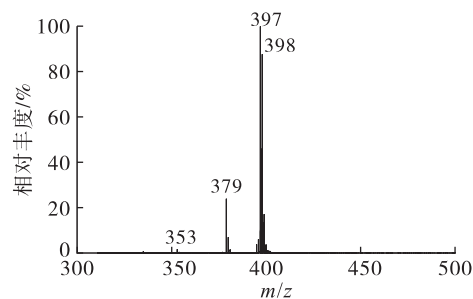


图6 产物的质谱图

由图 6 可知, m/z 397 处为 $[M]^-$ 分子离子峰,由于 C_{22} -三元羧酸有 3 个羧基,位于端位的羧基不稳定,容易失去一分子 CO_2 , 得到 m/z 353 处为 $[M-44]^-$ 的峰,或者脱去一分子的水得到 m/z 379 处为 $[M-18]^-$ 的峰。基本无杂质峰出现,说明得到的 C_{22} -三元羧酸样品较纯。

采用 1H NMR 对产物结构进行表征,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,不同氢化学位移 (δ) 及数量为 0.88 (3H, CH_3), 1.20~1.40 (20H, CH_2), 1.40~1.60 (2H, CH_{2b}), 2.00 (2H, $CH_2-CH=CH$), 2.34 (t, 2H, CH_{2a}), 2.58 (1H, CH_c), 2.60~3.12 (3H, CH_d , CH_{2e}), 5.12 (1H, $CH=CH-CH_c$), 5.58 (1H, $CH=CH-CH_c$), 羧酸上的活泼氢未出峰。

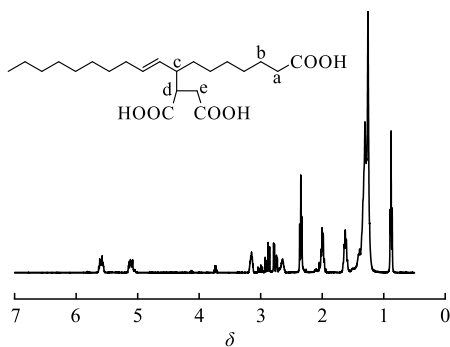


图7 产物的¹H NMR谱图

通过以上检测证明成功合成了C₂₂-三元羧酸,且产物纯度较高。

2.3 催化剂的稳定性

催化剂的稳定性是工业生产中非常重要的参数,因此进行循环实验以观察催化剂的稳定性。实验条件为马来酸酐与油酸物质的量比3:1、催化剂用量3%、反应温度180℃、反应时间10 h,反应结束后离心分离催化剂,用乙醇清洗3次以除去催化剂表面残留的原料及产物,80℃烘干后进行重复实验,结果如图8所示。

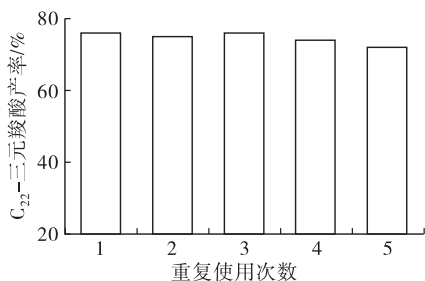


图8 催化剂重复使用性能

由图8可知,催化剂重复使用5次后,C₂₂-三元羧酸产率仍可达到70%以上,表明催化剂有很好的稳定性,重复利用率较高。

2.4 C₂₂-三元酸钠的表面化学性能

分别测试了不同浓度的C₂₂-三元酸钠溶液在25℃下 γ -lgc的变化曲线,如图9所示。

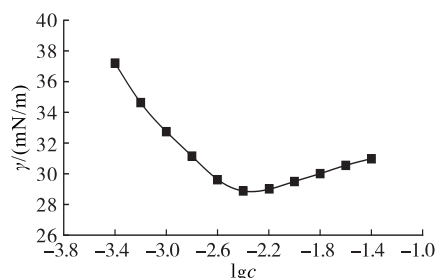


图9 C₂₂-三元酸钠的 γ -lgc曲线

由图9可知,在初始阶段,随着浓度(c)的增加,溶液的表面张力逐渐降低。当表面张力降低到最小时,C₂₂-三元酸钠以胶束的形式聚集在水中,

再继续增加浓度,表面张力随之缓慢增加。根据 γ -lgc曲线可得C₂₂-三元酸钠的临界胶束浓度为 3.61×10^{-3} mol/L,表面张力为28.39 mN/m,同时根据曲线可求得使纯水表面张力降低20 mN/m所需的表面活性剂浓度为 3.3×10^{-6} mol/L(此数据为拟合直线延长后得到的预测值),此结果与具有同样结构的经典羧酸盐表面活性剂月桂酸钠(临界胶束浓度 2×10^{-2} mol/L、表面张力37.5 mN/m)^[21]和C₂₁-二元酸钠(临界胶束浓度 5.75×10^{-3} mol/L、表面张力37.98 mN/m)^[22]相比,均表现出更低的临界胶束浓度和更高的表面活性。

3 结论

以油酸为原料,通过Alder-ene加成反应制备C₂₂-三元羧酸,采用单因素实验得到的最佳反应条件为以FePO₄为路易斯酸催化剂、催化剂用量3%、马来酸酐与油酸物质的量比3:1、反应温度180℃、反应时间10 h。在最佳条件下,C₂₂-三元羧酸产率达到78%。通过质谱及核磁共振表征证明得到了较纯的C₂₂-三元羧酸。

以制备的C₂₂-三元羧酸为原料制备的C₂₂-三元酸钠表面活性剂的临界胶束浓度为 3.61×10^{-3} mol/L,此时表面张力为28.39 mN/m,说明C₂₂-三元酸钠表面活性剂的表面活性较优。

参考文献:

- [1] GERARDY R, DEBECKER D P, ESTAGER J, et al. Continuous flow upgrading of selected C₂-C₆ platform chemicals derived from biomass[J]. Chem Rev, 2020, 120(15): 7219-7347.
- [2] KUCHEROV F A, ROMASHOV L V, AVEROCHKIN G M, et al. Biobased C₆-furans in organic synthesis and industry: cycloaddition chemistry as a key approach to aromatic building blocks[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2021, 9(8): 3011-3042.
- [3] NOREEN A, ZIA K M, ZUBER M, et al. Bio-based polyurethane: an efficient and environment friendly coating systems: a review[J]. Prog Org Coat, 2016, 91: 25-32.
- [4] CZAPIEWSKI M, RHEIN M, MEIER M A R. Fatty acid derived renewable platform chemicals via selective oxidation processes[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(11): 15170-15179.
- [5] MEIER M A R, METZGER J O, SCHUBERT U S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science[J]. Chem Soc Rev, 2007, 36(11): 1788-1802.
- [6] INFANTE M R, PEREZ L, MORAN M C, et al. Biocompatible surfactants from renewable hydrophiles[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2010, 112(1): 110-121.

- [7] CHEN T T, LIU W D. Highly unsaturated microcrystalline cellulose and its cross - linked soybean - oil - based thermoset composites[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(1): 1796 - 1805.
- [8] BRUEN R, FITZSIMONS S, BELTON O. Atheroprotective effects of conjugated linoleic acid[J]. Br J Clin Pharmacol, 2017, 83(1): 46 - 53.
- [9] HASSANABADI A, MIRGHELENJ S A, KERMANSHAHI H, et al. Effects of in ovo injection of conjugated linoleic acid on immune status and blood biochemical factors of broiler chickens [J]. Prog Org Coat, 2014, 12(2): 455 - 461.
- [10] SCALERANDI M V, GONZALEZ M A, SAÍN J, et al. Effect of conjugated linoleic acid mixtures and different edible oils on body composition and lipid regulation in mice[J]. Nutr Hosp, 2014, 29(3): 591 - 601.
- [11] HUANG K, ZHANG P, ZHANG J, et al. Preparation of biobased epoxies using tung oil fatty acid - derived C₂₁ diacid and C₂₂ triacid and study of epoxy properties[J]. Green Chem, 2013, 15(9): 2466 - 2475.
- [12] LI R, ZHANG P, LIU T, et al. Use of hempseed - oil - derived polyacid and rosin - derived anhydride acid as cocuring agents for epoxy materials [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(3): 4016 - 4025.
- [13] BEHR A, FIENE M, NAENDRUP F, et al. Transition - metal trifluoromethane - sulphonates - recyclable catalysts for the synthesis of branched fatty derivatives by Diels - Alder reactions at unsaturated fatty esters[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2000, 102(5): 342 - 350.
- [14] MORENO M, GOMEZ M V, CEBRIAN C, et al. Sustainable and efficient methodology for CLA synthesis and identification [J]. Green Chem, 2012, 14(9): 2584 - 2594.
- [15] 聂小安, 王定选, 母永发, 等. 油脂合成 C₂₂二元酸及三元酸的研究[J]. 林产化工通讯, 2000, 34(2): 3 - 8.
- [16] 努尔买买提, 吾满江·艾力, 刘远凤, 等. C₂₂ - 三元酸的合成[J]. 精细石油化工, 2006, 23(2): 25 - 27.
- [17] LIU Y X, ZHANG Y G, WANG L L, et al. The role of iodine catalyst in the synthesis of 22 - carbon tricarboxylic acid and its ester: a case study[J/OL]. Catalysts, 2019, 9: 972 [2021 - 11 - 22]. <https://doi.org/10.3390/catal9120972>.
- [18] PONELEIT C G, ALEXANDER D E. Inheritance of linoleic and oleic acids in maize[J]. Science, 1965, 147(3665): 1585 - 1586.
- [19] ESCHIG S, SCHIRP C, SALTHAMMER T. Maleinisation of monounsaturated fatty acids by Rh - catalysis[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2014, 116(8): 943 - 951.
- [20] 朱云云, 周长山, 林清枝. 表面活性剂临界胶束浓度测定方法的研究[J]. 河北师范大学学报, 1996(S1): 141 - 142.
- [21] YOSHIMURA T, ESUMI K. Synthesis and surface properties of anionic gemini surfactants with amide groups [J]. J Colloid Interf Sci, 2004, 276(1): 231 - 238.
- [22] 杨阳, 许虎君, 曲寒洛, 等. 菜籽油酸制备 C₂₁二元酸及其衍生物性能的研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(12): 51 - 54.

(上接第 59 页)

- [22] 徐天宇, 崔君君, 孙浩伟, 等. HZSM - 5/Y 复合分子筛的制备、表征及催化裂化性能研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(1): 76 - 81.
- [23] BAERLOCHE R C, MCCUSKER L B, OLSON D H. Atlas of zeolite framework types[M]. 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007: 389 - 391.
- [24] 董焕能, 徐显明, 代跃利, 等. 铝源对 HZSM - 5 分子筛催化甲醇与正己烷耦合裂解性能的影响[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2022, 61(5): 823 - 830.
- [25] 张柏慧, 闫锋, 王达, 等. Ni 掺杂 TiO₂/ZSM - 5 光催化氧化脱硫及动力学研究[J]. 精细石油化工, 2019, 36(4): 29 - 35.
- [26] BATALHA N, PINARD L, BOUCHY C, et al. *n* - Hexadecane hydroisomerization over Pt - HBEA catalysts. Quantification and effect of the intimacy between metal and protonic sites[J]. J Catal, 2013, 307(Complete): 122 - 131.
- [27] WANG Y D, TAO Z C, WU B S, et al. Effect of metal precursors on the performance of Pt/ZSM - 22 catalysts for *n* - hexadecane hydroisomerization [J]. J Catal, 2015, 322: 1 - 13.
- [28] 韩蕾, 欧阳颖, 邢恩会, 等. 不同硅/铝比 ZSM - 5 分子筛对烷烃和环烷烃催化裂解性能的影响[J]. 石油学报: 石油加工, 2018, 34(5): 872 - 881.
- [29] 田志茗, 常悦. ZnFe₂O₄/SBA - 15 制备及光催化降解亚甲基蓝 [J]. 环境科学与技术, 2021, 44(5): 76 - 82.