

油脂氢化催化剂的研制

熊贵志, 李建国, 王自庆

(中国科学院成都有机化学所, 成都 610041)

摘要:用 H-冷等离子体还原传统油脂氢化催化剂(B_4 催化剂),得到的产物(HP- B_4 催化剂)的催化性能远优于 B_4 催化剂。借助 XRD、XPS 和 EDS,对比研究了 B_4 催化剂和 HP- B_4 催化剂性能和结构的关系,揭示了 B_4 催化剂和 H-冷等离子体反应的反应机理,提出了 HP- B_4 催化剂的结构模型,此模型揭示了 HP- B_4 催化剂的催化性能大幅提高的内在原因。模拟此模型,用化学方法合成了具有相同结构特征的 CIM(化学革新材料)油脂氢化催化剂,CIM 性能更好。运用电子云分布理论分析 HP- B_4 和还原后 CIM 催化剂中金属的离子性。再借助 XRD、XPS 和 EDS,对比研究了 HP- B_4 催化剂和还原后的 CIM 催化剂结构和性能的关系,验证了 HP- B_4 、CIM 和还原后 CIM 催化剂的结构模型是合理的。载体和活性组分的强相互作用使得催化剂性能 $CIM > HP - B_4 > B_4$, CIM 催化剂易实现大规模制备,制备方法简单,效果好,可以移植到其他的催化剂制备领域,具有广阔的应用前景。

关键词:油脂氢化;催化剂;结构模型

中图分类号:O643;TQ032

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)12-0099-06

Preparation of catalyst for oils and fats hydrogenation

XIONG Guizhi, LI Jianguo, WANG Ziqing

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: The traditional $CuCO_3 - NiCO_3$ /Kieselguhr oil hydrogenation catalyst (B_4 catalyst) was reduced by H-cold plasma, the results showed that the catalytic performance of the reaction product (HP- B_4 catalyst) obviously improved. The relationships between the performance and structure of B_4 catalyst and HP- B_4 catalyst were compared by XRD, XPS and EDS, the reaction mechanism of H-cold plasma and B_4 catalyst was revealed, and a structure model of HP- B_4 catalyst was put forward. This model explained the inside reason why the catalytic performance of HP- B_4 catalyst improved remarkably. To simulate this model, the CIM (chemical innovation material) oils and fats hydrogenation catalyst was prepared by chemical method, which had the same structural features as HP- B_4 catalyst, and its performance was better. Using electron cloud distribution theory, the ionic properties of the HP- B_4 and reduced CIM catalysts were analyzed. By XRD, XPS and EDS, the relationships between the performance and structure of HP- B_4 and reduced CIM catalysts were studied and the structure models of HP- B_4 , CIM and reduced CIM catalysts were proved to be reasonable. Because of the strong interaction between the active component and the carrier in the catalyst, the catalytic performance of CIM was the best, followed by HP- B_4 and B_4 . CIM catalyst was easy to achieve industrialization, and the preparation method was simple and effective, which could be used in other catalytic fields. It had broad application prospects.

Key words: oils and fats hydrogenation; catalyst; structure model

收稿日期:2018-02-20;修回日期:2018-04-30

作者简介:熊贵志(1937),男,副研究员,主要从事油脂氢化催化剂的研究工作(E-mail)794329708@qq.com。

20 世纪 80 年代,我国出现了油脂氢化制备食用氢化油和极度氢化油的高潮,四川省就有 5 家油脂氢化工厂。食用氢化油用于制造人造奶油、巧克力等。极度氢化油用于制取甘油、肥皂、硬脂酸等。

氢化油所用的国产氢化催化剂均为 Cu - Ni 二元催化剂,催化性能差,产品质量也较差。

H - 冷等离子体具有电子能量高(可达 10 eV)和气体温度低的特点。H - 冷等离子体中的高能电子、活化离子、活化原子、活化分子、自由基等既可用于在较低环境温度下改进催化剂的表面特性,又避免了催化剂的烧结。刘多敏等^[1]研究了菜籽油选择性加氢制备食用氢化油的催化剂 $\text{CuCO}_3 - \text{NiCO}_3/\text{硅藻土}$ (B_4 催化剂),我们在此催化剂的基础上,进行了 H - 冷等离子体处理并得到 HP - B_4 催化剂,结果表明催化剂活性提高了 3 倍, Ni 流失量降低至原损失量的 1/3, Cu 流失量降低至原损失量的 1/8^[2]。

虽然经过 H - 冷等离子体处理过的催化剂性能得到大幅提升,但是等离子体处理还存在成本高、设备复杂、处理量低(一次处理 2 ~ 3 g)等缺点,不利于大规模制备,因此我们采用 XRD、XPS 和 EDS 研究了催化剂的结构,认为 H - 冷等离子体还原 B_4 催化剂的产物(HP - B_4 催化剂)在载体和金属之间生成了一层中间物质,是 HP - B_4 催化剂性能大幅提高的根本原因。在此想法的指引下,我们采用化学方法合成了具有另一种中间物质层的油脂氢化催化剂——CIM 催化剂,其性能比 HP - B_4 更好^[3-4],并完成了小试、扩试、中试(21 kg/d),且获得中国科学院科技进步奖。在此基础上,我们又研制成功了系列单元镍 CIM 油脂氢化催化剂、脂肪酸氧化催化剂,其性能超过美国、德国、日本同类产品水平^[5-6]。

本文研究了 H - 冷等离子体还原 B_4 催化剂的反应机理,建立了 HP - B_4 、CIM 催化剂和还原后的 CIM 催化剂的结构模型,阐述了制备 CIM 催化剂的指导思想和技术关键。CIM 催化剂可实现大规模制备,使催化剂成本得到降低,有利于催化剂的市场推广和应用。

1 材料与方法

1.1 实验材料

硅藻土(工业一级); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (工业,含量 80% ~ 98%); $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (工业,含量 90% ~ 99%); Na_2CO_3 (工业,含量 80% ~ 96%)。

500 L 搪瓷反应釜, By2033 板框式压滤机, D/MAX - RA 转靶 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学电机), NP - 1X 光电子能谱仪(XPS, 中国科学院沈阳科仪厂), AMRAY - 100B 扫描电子显微镜仪(EDS, 中国科学院北京科仪中心), 常压加氢负压取样装置^[7], 可调试液体恒定流速(量)装置^[8], 带冷却水

的立式高速粉碎机^[9]。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

1.2.1.1 B_4 催化剂的制备

B_4 催化剂的制备方法参考文献^[1]。

1.2.1.2 HP - B_4 催化剂的制备

HP - B_4 催化剂是 H - 冷等离子体还原 B_4 催化剂的产物。其还原装置和制备工艺流程参考文献^[2]。

1.2.1.3 CIM 催化剂的制备

CIM 催化剂的制备工艺流程参考文献^[10]。

1.2.2 氢化反应性能评价

油脂氢化反应在自制的常压加氢负压取样装置中进行^[7]。

2.00 g B_4 催化剂和 2.00 g CIM 催化剂, 分别加入装有 100.0 mL 菜籽油的反应管中。 B_4 和 CIM 起初无活性, 在升温过程中被 H_2 还原后才有活性, 还原在瞬间完成(催化剂由绿变黑), 记录开始氢化反应时间。

2.00 g B_4 催化剂先经 H - 冷等离子体处理, 还原成 HP - B_4 催化剂后, 再用 100.0 g 菜籽油将其转移至反应管中, 进行氢化反应。

反应条件: 氢化温度 220 °C, 氢化总时间 2 h, 氢气纯度 99.999%。通过电磁搅拌, 使油、催化剂和 H_2 得到充分接触。

1.2.3 催化剂活性评价

氢化油的熔点(MP, 开口毛细管法测定)随着氢化时间的延长而增加; 氢化油的碘值(IV, 韦氏法测定)随着氢化时间的延长而降低。因此, 在氢化过程中随时取样测 MP 和 IV, 绘制 IV 或 MP 随氢化时间变化的曲线。催化剂的活性越高, 达到相同 IV 或 MP 值的时间越短, 以达到规定 IV 或 MP 值所需的氢化时间确定 3 种催化剂活性。

1.2.4 催化剂金属流失量评价

按 1.2.2 方法氢化 2 h, 过滤, 得成品油和带氢化油的催化剂滤饼。采用原子吸收法测定成品油中 Cu、Ni 含量。

$$m_{\text{失}} = m_{\text{金}} \times V_{\text{油}} / m_{\text{催}}$$

式中: $m_{\text{失}}$ 为每克催化剂的金属流失量, $\mu\text{g/g}$; $m_{\text{金}}$ 为成品油中 Cu 或 Ni 的含量, $\mu\text{g/mL}$; $V_{\text{油}}$ 为用于氢化的油脂体积, mL; $m_{\text{催}}$ 为催化剂质量, g。

以 B_4 的 $m_{\text{失}}$ 除以 3 种催化剂的 $m_{\text{失}}$ 得 3 种催化剂的金属相对流失量。

1.2.5 催化剂结构表征

滤饼经氯仿除油得还原后的 B_4 催化剂、HP -

B₄ 催化剂和还原后的 CIM 催化剂。用 XRD、XPS 和 EDS 表征催化剂的结构。

XRD 表征催化剂中 Cu、Ni 的结晶状态。XPS 表征催化剂中 Cu、Ni 的化学位移。EDS 表征催化剂表面 Cu、Ni、Si 相对含量,通过计算得出 Cu、Ni 插入硅藻土的相对深度。

2 结果与讨论

2.1 3种催化剂的相对活性及金属相对流失量

3种催化剂的相对活性为 B₄1%, HP-B₄3%, CIM 4%。催化剂金属相对流失量见表1。

表1 催化剂金属相对流失量

催化剂	金属相对流失量/%	
	Cu	Ni
B ₄	100	100
HP-B ₄	17.8	56.1
CIM	15.8	9.8

2.2 3种催化剂的 XRD 表征

在 XRD 谱图中(相关谱图见文献[3]), B₄ 出现3个峰(主峰、次峰、弱峰),表明 B₄ 催化剂中 Cu-Ni 呈晶型;HP-B₄ 仅在主峰位置留下1个小

表3 催化剂的 EDS 分析结果和相对活性

催化剂	表面组成元素质量分数/%			相对活性/%	元素插入载体深度/ μm	
	Si	Cu	Ni		Ni	Cu
H ₂ 还原后 B ₄	30.86	37.76	31.38	1.0	0	0
HP-B ₄	41.56	32.00	26.44	3.0	0.20	0.50
H ₂ 还原后 CIM	42.57	31.40	26.03	4.0	0.24	0.56

2.5 比较 B₄ 和 HP-B₄ 催化剂性能和结构的关系

表3结果表明:与 B₄ 催化剂相比,HP-B₄ 催化剂中 Cu 插入载体深度为 0.50 μm , Ni 为 0.20 μm 。B₄ 催化剂中 Cu、Ni 插入载体深度均为 0 μm 。说明 Cu、Ni 在 H-冷等离子体强大动能的推动下打断 SiO₂ 中 Si-O 键,以—Si—M—O—键的形式镶嵌到 SiO₂ 的晶格中。

如 1.2.2 所述,一方面,还原后的 B₄ 催化剂和 HP-B₄ 催化剂是同一个 B₄ 催化剂被氢还原的产物,因此其整体化学组成是相同的。另一方面,HP-B₄ 催化剂是 H-冷等离子体还原 B₄ 催化剂的产物。还原后的 B₄ 催化剂是氢气还原 B₄ 催化剂的产物,因此二者的表面成分是不同的。

鲍林等^[11]指出:人们往往把强正电性金属与非金属之间的键指定成离子键,而把非金属与非金属之间或非金属与类金属之间的键指定成共价键,后者在一定程度上是具有部分离子性的。辛勤等^[12]指出:原子因所处化学环境的不同而引起内层电子结合能变化,在 XPS 谱图中表现为谱峰的位移,这

种现象称为化学位移。米纳切夫^[13]指出:键的离子性增强引起正化学位移,而配位键增强,则伴之以负化学位移;另外,总的化学位移具有各原子基团产生的化学位移的加合性。

2.3 3种催化剂的 XPS 表征

表2为催化剂中 Cu 2P^{3/2}和 Ni 2P^{3/2} XPS 谱峰光电子结合能数据(相关图谱见文献[3])。

表2 催化剂中 Cu 2P^{3/2}和 Ni 2P^{3/2} XPS 谱峰光电子结合能数据

元素	结合能/eV		
	H ₂ 还原后的 B ₄	HP-B ₄	H ₂ 还原后的 CIM
Ni 2P ^{3/2}	855.8	856.0	859.0
Cu 2P ^{3/2}	932.6	933.1	936.6

由表2可知,Cu 2P^{3/2}光电子结合能 CIM > HP-B₄ > B₄, Ni 2P^{3/2}光电子结合能 CIM > HP-B₄ > B₄。

2.4 3种催化剂的 EDS 表征

表3为催化剂的 EDS 分析结果和相对活性。由表3可知,Cu、Ni 插入载体(硅藻土)的深度 CIM > HP-B₄ > B₄。

朱洪法^[14]指出:硅藻土是由半无定形的 SiO₂ 组成,质软,多孔而轻。因此,认为 H-冷等离子体还原 B₄ 催化剂的机理如下:在 H-冷等离子体的作用下,硅藻土表面 CuCO₃-NiCO₃ 先被还原成 Cu、Ni 原子,原子在 H-冷等离子体的强力推动下,Cu、Ni 插入 SiO₂ 晶格中,Cu、Ni 原子借助等离子体赋予的强大动能,打断 SiO₂ 中的 Si-O 键,作为杂质镶嵌到 SiO₂ 的晶格中形成—Si—O—M—Si—键。以—O—M—Si—键链为核,其余的 Cu 原子和 Ni 原子以金属键一个接一个的连接到核上,形成金属簇。图1是一颗 HP-B₄ 催化剂结构模型剖面示意图。

HP-B₄ 催化剂中大量金属簇的存在,使得 HP-B₄ 催化剂的活性中心远多于 B₄ 催化剂中的活性中心,因而 HP-B₄ 催化剂的活性是 B₄ 催化剂的3倍(见表3)。又由于这些金属簇是和载体长在一

起的,因而 HP-B₄ 催化剂中金属的流失量远低于 B₄ 催化剂的金属流失量,Cu 流失量减少到 17.8%,Ni 流失量减少到 56.1%(见表 1)。表 1 和表 3 的结果也支持了上述结构模型。

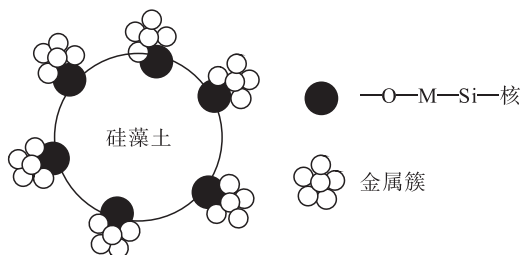


图 1 HP-B₄ 催化剂结构模型剖面示意图

2.6 模拟 HP-B₄ 催化剂的结构模型合成 CIM 催化剂(中试)的关键技术

2.6.1 硅藻土改性

将 17.0 kg 工业硅藻土用 70 L 自来水浮选,除去泥沙和悬浮物,得到含有 12.0 kg 干净硅藻土的浆液 60 L,加入 500 L 搪瓷反应釜中,反应温度 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$,剧烈搅拌下加入占总质量 12% 的工业无水碳酸钠继续反应 30 min,得到改性后的硅藻土。

硅藻土是由半无定形 SiO_2 组成的,质软,多孔而轻,其中不乏晶格缺陷。在 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下剧烈搅拌 Na_2CO_3 和硅藻土浆液组成体系 30 min,促使 Na_2CO_3 溶液(电解质)与硅藻土充分接触,排出硅藻土孔穴中的空气, Na_2CO_3 溶液进入孔穴中发生离子迁移和吸附并刻蚀硅藻土,使硅藻土表面带负电^[15]。

2.6.2 CIM 催化剂浆液的制备

将工业 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加自来水溶解,煮沸除三价铁,配制成 0.14 mol/L CuSO_4 和 0.14 mol/L NiSO_4 的 $\text{CuSO}_4 - \text{NiSO}_4$ 混合液 304 L,泵入高位桶中。经恒速加液装置,在不同时间段以恒定流速先慢后快将 $\text{CuSO}_4 - \text{NiSO}_4$ 混合液加入反应釜中,在 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下剧烈搅拌,同时分 4 次加入占剩余总质量 88% 的无水 Na_2CO_3 9.6 kg。

当带负电的硅藻土遇到 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 时发生反应生成硅藻土铜和硅藻土镍。

同时, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 也可以与 CO_3^{2-} 接触,反应生成 CuCO_3 和 NiCO_3 。但是硅藻土铜和硅藻土镍远比 CuCO_3 和 NiCO_3 稳定,所以硅藻土铜、硅藻土镍优先于 CuCO_3 和 NiCO_3 生成。从而保证 CIM 催化剂的核($-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$ 和 $-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-$)置于硅藻土中。为保证 CIM 催化剂的质量,在制备 CIM 催化剂浆液时采取了三大措施:第一,温度保持在 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$;第二,剧烈搅拌;第三,先慢后快、分段恒速加入 $\text{CuSO}_4 - \text{NiSO}_4$ 溶液和分次补加无水 Na_2CO_3

固体。

将 CIM 催化剂浆液制备粗分为两段:①0 ~ 30 min 为 CIM 催化剂核的发育阶段,即硅藻土铜-硅藻土镍的生成阶段。在此阶段,无水 Na_2CO_3 的加入量仅为总质量的 12%(这是为了防止溶液中 CO_3^{2-} 过多,生成 $\text{CuCO}_3 - \text{NiCO}_3$ 干扰催化剂核的发育)。同时,将摩尔比为 1:1 的 $\text{CuSO}_4 - \text{NiSO}_4$ 溶液,以恒定的速度加入反应釜中(400 mL/min 和 600 mL/min),温度 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$,剧烈搅拌对 CIM 催化剂的核发育有利。②30 ~ (113 ± 4) min,为 CIM 催化剂的生长阶段,即 $\text{CuCO}_3 - \text{NiCO}_3$ 一层一层地生长到 CIM 催化剂的核上,完成 CIM 催化剂浆液的制备。在此阶段,反应温度 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$,剧烈搅拌,以 3 500 mL/min 恒速加入 $\text{CuSO}_4 - \text{NiSO}_4$ 溶液和分 4 次补加占总质量 88% 的无水 Na_2CO_3 ,这对 $\text{CuCO}_3 - \text{NiCO}_3$ 一层一层地生长到核上有利。 Na_2CO_3 总的用量为计算量的 120%, Na_2CO_3 的分次补加既保证了 $\text{CuCO}_3 - \text{NiCO}_3$ 完全沉淀,又防止 Na_2CO_3 混入 $\text{CuCO}_3 - \text{NiCO}_3$ 中,影响催化剂的质量。制得 CIM 催化剂颗粒具有如下结构:

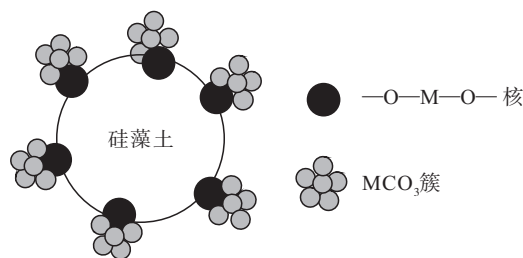


图 2 CIM 催化剂结构剖面示意图

2.6.3 粉碎

CIM 催化剂浆液经过滤、洗涤、烘干后,得到块状干催化剂,必须通过粉碎把一颗颗催化剂拆分开来。为此,我们发明了一种带冷却水的立式高速粉碎机^[9]。催化剂在 3 个高速旋转的叶片驱动下,在密闭空间里相互碰撞,把催化剂块分成了细小颗粒。为防止催化剂烧结,所以往粉碎机夹套中通自来水冷却。

粉碎必须适度,以刚好把一颗颗催化剂分开为宜,粉碎时间过短催化剂未完全被拆分开来,粉碎时间过长,会破坏催化剂结构,使催化活性降低。为求得最佳粉碎时间,在一次粉碎过程中,在不同时间点取样,按 1.2.2 所述条件进行菜籽油催化加氢实验,测定每个样品的成品氢化油熔点(表征催化活性),绘制熔点随粉碎时间变化的曲线,该曲线应呈峰形,结果如图 3 所示。

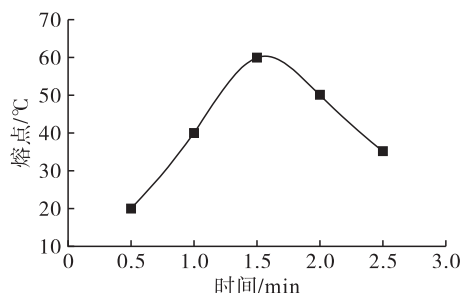


图3 粉碎时间对催化活性的影响

由图3可知,该曲线是一条峰形曲线,其峰值在1.6 min处,印证了图2所示的CIM催化剂的结构。

CIM催化剂在油脂催化加氢反应中被 H_2 还原,反应示意图如图4所示。

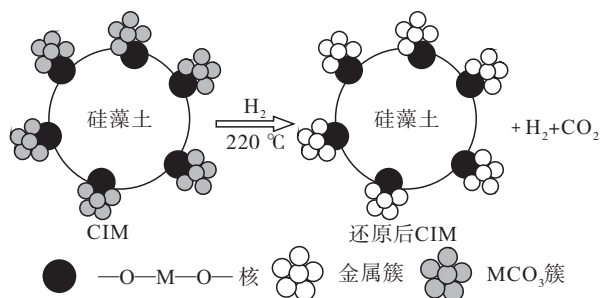


图4 CIM催化剂还原过程剖面示意图

2.7 比较HP-B₄和还原后的CIM催化剂性能和结构的关系

比较HP-B₄催化剂和还原后的CIM催化剂(见图1和图4),不难看出二者之间具有相同的结构特征,说明化学模拟HP-B₄催化剂是成功的,二者之间又具有不同的组成,HP-B₄催化剂由硅藻土+核(-O-M-Si-) + 金属簇组成。还原后的CIM催化剂由硅藻土+核(-O-M-O-) + 金属簇组成,CIM催化剂的核是-O-M-O-,HP-B₄催化剂的核是-O-M-Si-,核不同造成了这两种催化剂的催化性能和XPS、XRD、EDS测定结果的差异。

从电子云分布可以看出:第一,CIM核(-O-M-O-)中M的离子性>HP-B₄核(-O-M-Si-)中M的离子性;第二,原子团的离子性是其中各原子离子性的总和^[13],因此CIM核的离子性>HP-B₄核的离子性;第三,由于核对金属的影响,CIM金属簇的离子性>HP-B₄金属簇的离子性。

CIM核+金属簇的离子性>HP-B₄核+金属簇的离子性,则还原后的CIM催化剂中金属的离子性>HP-B₄催化剂中金属的离子性。键的离子性增强引起正化学位移。CIM催化剂中Cu、Ni的化学位移应该远大于HP-B₄催化剂中的Cu、Ni的化学位移,XPS的测定结果(见表2)验证了这一点。

CIM催化剂中Cu的化学位移比HP-B₄催化剂中Cu的化学位移大了3.5 eV;CIM催化剂中Ni的化学位移比HP-B₄催化剂中Ni的化学位移大了3.0 eV。

CIM核的离子性>HP-B₄核的离子性。键的离子性增强,引起键能增强,使得CIM催化剂中金属与载体结合得更牢固,CIM催化剂的金属流失量应该比HP-B₄催化剂的金属流失量低,表1的结果验证了这一点。和HP-B₄催化剂相比较,CIM催化剂中Cu流失量降低了2个百分点,Ni流失量降低了46.3个百分点。

CIM核的离子性>HP-B₄核的离子性。CIM催化剂中的金属与载体结合得更牢固,在其上面可能生长出更大的金属簇。XRD结果表明,CIM催化剂中金属呈无定型和HP-B₄催化剂中金属的半无定型相比,CIM催化剂中更多的金属原子跑到了CIM催化剂的核上,生成了比HP-B₄催化剂金属簇更大的金属簇。因此,CIM催化剂的活性比HP-B₄催化剂的活性高,表3的结果验证了这一点。还原后的CIM催化剂的活性比HP-B₄催化剂的活性高了1/3。键的离子性增强,引起键长变短,使得催化剂表面成分中Si质量分数增加,金属质量分数降低,表3的结果验证了这一点。与HP-B₄催化剂相比,CIM催化剂中Si质量分数增加1.01个百分点,Cu质量分数降低0.60个百分点,Ni质量分数降低0.41个百分点。

还原后的B₄催化剂中Cu、Ni只是简单分散在硅藻土上,Cu、Ni与硅藻土未发生强相互作用,所以其插入深度为0 μm。HP-B₄催化剂和还原后的CIM催化剂中,Cu、Ni都与硅藻土发生了强相互作用,所以Cu的插入深度大于等于0.5 μm、Ni的插入深度大于等于0.2 μm。CIM催化剂的核的离子性更强,键长略短一点,造成其金属插入深度略微增加,Cu的插入深度达到0.56 μm,Ni的插入深度达到0.24 μm(见表3)。

综上所述,电子云分布理论分析结果与催化剂活性、金属流失量和XRD、XPS、EDS的实验结果是一致的。从不同层面、不同角度验证了我们提出的HP-B₄催化剂的结构模型(图1)、CIM催化剂的结构模型(图2)和还原后CIM催化剂结构模型(图4)是合理的。

3 结论

金属和载体发生强相互作用,金属插入载体中,形成具有离子性键的核,进而生成金属簇,使得催化剂的性能有了质的提高。核的离子性增强,核插入

载体更深,生成的金属簇更大,使得催化剂的性能有了量的提升。引起强相互作用手段可以是等离子体法(制备得到的催化剂为 HP - B₄),也可以是化学方法(制备得到的催化剂为 CIM)。

催化剂载体的作用不仅仅可以分散活性组分、增加其比表面积,而且载体和活性组分的强相互作用,更可能改进催化剂的表面特征,进而大大改善催化剂的性能。文中提到的加强载体和活性组分作用的手段,可以移植到其他催化剂的制备上。研究表明这是一个很有潜力的研究和应用领域。等离子体法可用于任何负载型催化剂的研究,以寻找新的更好的催化剂,但其短期内难以工业化。化学法较易工业化,但要找到能与活性组分发生强相互作用的载体(如经碱处理过的二氧化硅和三氧化二铝等)。如果能将等离子体法和化学法结合起来,效果会更好。

参考文献:

- [1] 刘多敏,翟冬官,叶霞裳. 菜籽油经选择性加氢制食用氢化油[J]. 中国油脂, 1995, 20(3):6-9.
- [2] XIONG G Z, TAO Y, ZUO W R. Studies on the plasma treatment of selective oil hydrogenation catalyst [C]//The Chinese society of theoretical and applied mechanics, The Beijing society of plasma science and technology. Proceedings of the international conference on plasma science and technology. Beijing: Science Press, 1986: 531-537.
- [3] 熊贵志,陶毅,朱影泉. CIM 油脂加氢催化剂的研制和

开发[J]. 中国油脂, 1997, 22(1):42-45.

- [4] 熊贵志,陶毅,刘云芳,等. CIM Cu-Ni 油脂加氢催化剂的研制和开发[J]. 精细化工,1999,16(6):55-57.
- [5] 熊贵志,梁容煜,郎治,等. CIM 单元镍脂脂肪酸及其甲酯氢化催化剂的研制[J]. 精细化工, 2000,17(11):661-663.
- [6] 熊贵志,陶毅,储伟. CIM-6 单元镍脂脂肪酸氢化催化剂的研究[J]. 精细化工, 2000,17(6):349-350, 365.
- [7] 熊贵志,陶毅,储伟. 一种新的常压加氢负压取样装置及其油脂加氢工艺[J]. 中国油脂,1999,24(1):27-29.
- [8] 熊贵志,叶定清,陶毅. 一种可调试液体恒定流速(量)装置:ZL89212713. 9[P]. 1989-01-12.
- [9] 叶定清,熊贵志,陶毅. 一种带冷却水的立式高速粉碎机:ZL89212780. 5[P]. 1989-02-24.
- [10] 熊贵志,朱荣秀,卿方兴. 用废催化剂作原料制 CIM 催化剂[J]. 环境工程, 2000, 18(1):37-39.
- [11] 鲍林 L, 鲍林 P. 化学:上册[M]. 邓淦泉,译. 北京:科学出版社,1982:218.
- [12] 辛勤,罗孟飞. 现代催化研究方法[M]. 北京:科学出版社,2010:392.
- [13] 卡纳切夫. 光电子能谱及其在催化剂中的应用[M]. 刘忠惠,译. 北京:烃加工出版社,1981:5.
- [14] 朱洪法. 催化剂载体[M]. 北京:化学工业出版社,1980:490.
- [15] 朱步瑶,赵振国. 界面化学基础[M]. 北京:化学工业出版社,1996:257.

(上接第 95 页)

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部. 卫生部关于批准元宝枫籽油和牡丹油作为新资源食品的公告(2011 年第 9 号)[EB/OL]. (2011-03-29)[2018-05-20]. <http://www.gov.cn>.
- [2] TSUJIMOTO M. New fatty acid in shark-liver oil[J]. Soc Chem, 1926, 46:385-388.
- [3] 王性炎,王妹清. 神经酸的研究现状及应用前景[J]. 中国油脂,2010,35(3):1-5.
- [4] COUPLAND K. Nervonic acid compositions: US5994404 [P]. 1999-11-30.
- [5] COUPLAND K, LANGLEY N A. Use of nervonic acid and long chain fatty acid for the treatment of demyelinating dis-orders: US5194448[P]. 1993-03-16.
- [6] 侯镜德,陈至善. 神经酸与脑健康[M]. 北京:中国科学技术出版社,2006.
- [7] 王性炎,王妹清. 神经酸新资源——元宝枫油[J]. 中国油脂,2005,30(9):62-64.
- [8] 昆明海之灵生物科技开发有限公司. 元宝枫黄酮和神经酸软胶囊及其制备方法:CN20121012136. 9[P]. 2012-

08-08.

- [9] 昆明海之灵生物科技开发有限公司. 元宝枫保健含片及其制备方法:CN201210121141. X[P]. 2012-08-01.
- [10] 昆明海之灵生物科技开发有限公司. 元宝枫油和核桃油软胶囊及其制备方法:CN201210120981. 4 [P]. 2012-08-01.
- [11] 徐文晖,王俊儒,梁倩. 元宝枫油中神经酸的初步分离[J]. 中国油脂,2007,32(8):49-51.
- [12] 罗永珠,任玉馨,王性炎. 一种用分子蒸馏技术从元宝枫油中提取神经酸的方法:CN101092344 [P]. 2007-12-26.
- [13] 韩文毅,杨彬. 从元宝枫油中提取神经酸的方法:CN1775732A [P]. 2006-05-24.
- [14] 王性炎,马新世,李全新,等. 用元宝枫油提取神经酸的工艺方法:CN1609090A [P]. 2005-04-27.
- [15] 张元,侯相林. 元宝枫油神经酸乙酯的分离提纯[J]. 中国油脂,2010,35(1):28-31.
- [16] 史宣明,陈燕,张骊,等. 从元宝枫油中提取神经酸并制备生物柴油的技术研究[J]. 中国油脂,2013,38(2):61-65.