

# 镍铜催化剂的制备及其催化工业油酸选择性加氢

瞿任杰, 张萍波, 范明明

(合成与生物胶体教育部重点实验室, 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 为了获取较高纯度的油酸, 以  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为原料, 采用共沉淀法制备镍铜催化剂  $\text{Ni}-\text{Cu}/\text{SiO}_2$ , 并催化工业油酸选择性加氢制备高纯度油酸。利用单因素实验考查 Ni 与 Cu 物质的量比、焙烧温度、焙烧时间、还原温度、还原时间对油酸收率和选择性的影响, 以对镍铜催化剂的制备条件进行优化, 考察催化剂的重复使用性, 并通过 EDS、SEM、BET、XRD、XPS 等对催化剂进行表征。结果表明: 镍铜催化剂制备的最优条件为 Ni 与 Cu 物质的量比 1:3、焙烧温度 400 °C、焙烧时间 4 h、还原温度 270 °C、还原时间 2 h, 在此条件下油酸收率达到 72.11%, 油酸选择性达到 88.54%, 产物油酸含量达到 83% 以上。所制备的催化剂具有一定的重复使用性。催化剂表征结果表明 Ni 与 Cu 形成了较好的合金相, 在  $\text{SiO}_2$  中分散良好, 且催化剂具有较大的比表面积, 维持了载体孔径大小。综上, 以共沉淀法制备镍铜催化剂, 并通过选择性加氢可得到高纯度油酸。

**关键词:** 高纯度油酸; 选择性加氢法;  $\text{Ni}-\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化剂

中图分类号: O646.36; TQ225.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2025)03-0036-08

## Preparation of nickel – copper catalyst and its catalytic selective hydrogenation of industrial oleic acid

QU Renjie, ZHANG Pingbo, FAN Mingming

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids of Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**Abstract:** In order to obtain high purity oleic acid,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  were used as raw materials to prepare  $\text{Ni}-\text{Cu}/\text{SiO}_2$  catalyst by co-precipitation method, and selective hydrogenation of industrial oleic acid was catalyzed to prepare high purity oleic acid. The effects of the molar ratio of Ni to Cu, calcination temperature, calcination time, reduction temperature and reduction time on the yield and selectivity of oleic acid were investigated by single factor experiments to optimize the preparation conditions of  $\text{Ni}-\text{Cu}/\text{SiO}_2$  catalyst. The reusability of the catalyst was investigated. The  $\text{Ni}-\text{Cu}/\text{SiO}_2$  catalyst was characterized by EDS, SEM, BET, XRD and XPS. The results showed that the optimal conditions for preparation of  $\text{Ni}-\text{Cu}/\text{SiO}_2$  catalyst were as follows: molar ratio of Ni to Cu 1:3, calcination temperature 400 °C, calcination time 4 h, reduction temperature 270 °C and reduction time 2 h. Under these conditions, the yield and selectivity of oleic acid reached 72.11% and 88.54% respectively, and the oleic acid content in the product was above 83%. The prepared catalyst had certain reusability. The results of catalyst characterization showed that Ni and Cu formed a good alloy phase, which was well dispersed in  $\text{SiO}_2$ , and the catalyst had a large specific surface area, which maintained the pore size of the carrier. In summary, high purity oleic acid can be obtained by preparing  $\text{Ni}-\text{Cu}/\text{SiO}_2$  catalyst by co-precipitation method and selective hydrogenation.

**Key words:** high purity oleic acid; selective hydrogenation;  $\text{Ni}-\text{Cu}/\text{SiO}_2$  catalyst

收稿日期: 2023-07-17; 修回日期: 2024-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21978112)

作者简介: 瞿任杰(1999), 男, 硕士研究生, 研究方向为油脂化工(E-mail) qurenjie12138@foxmail.com。

通信作者: 范明明, 教授, 博士(E-mail) fanmm2000@126.com。

油酸即十八碳烯酸, 为无色无味液体, 稳定性好, 大量存在于动植物油脂中<sup>[1]</sup>。高纯度油酸作为合成中间体在食品、日化、医药等领域应用广

泛<sup>[2-5]</sup>。市售油酸因含有亚油酸、亚麻酸等多烯烃脂肪酸,导致其纯度低,热稳定性差<sup>[6]</sup>。因此,探索高纯度油酸的制备方法具有重要意义<sup>[7]</sup>。

目前,常见的分离提纯油酸的方法有尿素包合法、选择性加氢法、冷冻结晶法以及分子蒸馏法等<sup>[8-11]</sup>。尿素包合法是一种有效分离油酸与多不饱和脂肪酸的方法,但在分离过程中部分多不饱和脂肪酸会吸附在晶体表面,造成油酸纯度降低<sup>[12]</sup>。选择性加氢法是通过将有机物中特定的不饱和基团氢化生成新的物质,从而改变有机物性质。油酸选择性加氢反应中,氢气在催化剂表面解离,并与吸附的多不饱和脂肪酸分子形成不稳定的半氢化中间体,所形成的中间体可继续增加额外的氢从而降低不饱和度<sup>[13]</sup>。催化剂是选择性加氢工艺的关键,对产物的组成、氢化反应的进程起决定性作用。Pd基催化剂具有较好的催化活性<sup>[14]</sup>,但因价格昂贵一般很难被广泛应用于工业生产中。Ni是常见的加氢催化剂,具有较高的反应活性<sup>[15]</sup>,因其价格低廉,有利于降低工业成本而更受欢迎,但Ni基催化剂选择性低,不利于选择性加氢反应<sup>[16]</sup>。Cu基催化剂已被发现适用于油酸选择性加氢反应<sup>[17]</sup>,其具有很好的反应选择性,但反应活性相对较低<sup>[18]</sup>。以Ni、Cu制备的二元合金催化剂可以弥补单金属催化剂的缺陷,降低硬脂酸与反式酸的生成,在油酸选择性加氢研究中具有很好的催化性能。

因此,本文结合Ni基催化剂与Cu基催化剂的优势,通过共沉淀法制备镍铜催化剂,用于工业油酸选择性加氢制备高纯度油酸。以油酸收率和选择性为指标,对催化剂制备的工艺条件进行优化,并对其进行一系列表征,以期获得具有高催化活性的油酸提纯催化剂。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

工业棉油酸(工业级,油酸含量45%),江西天沅环保集团股份有限公司;Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、氨水、浓硫酸、乙醚、硬脂酸(分析纯),甲醇(色谱纯),国药集团化学试剂有限公司;油酸(≥90%),Alfa-Aesar公司;亚油酸(≥98%),Adamas公司;去离子水,江南大学蒸馏水厂。

#### 1.1.2 仪器与设备

YZPR-250(M)型Micro-reactor高压反应釜,岩征仪器(上海)公司;还原管式炉,希曼顿(北京)科技有限公司;202-0AB型电热恒温干燥箱,天津市斯特仪器有限公司;SG-XL1600型马弗炉,中科

院上海光机所;D8型X射线衍射仪,德国Bruker有限公司;ESCALAB Xi+X射线光电子能谱仪,美国Thermo Scientific公司;Apollo XLT SDD型X射线透射电镜能谱仪,美国EDAX公司;STA 6000型热重分析仪,美国PerkinElmer公司;AutoChem II 2920型全自动化学吸附分析仪,美国Micromeritics公司;Autosorb IQ3型全自动比表面及孔隙度分析仪,美国Quantachrome公司;GC-2010PLUS型全自动气相色谱仪,日本岛津公司;Hitachi S-4800型场发射扫描电子显微镜。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 催化剂的制备

取0.03 mol Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O与一定量Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O溶于150 mL的去离子水中,在搅拌条件下缓慢滴加氨水,直至溶液pH为9,将溶液转移至500 mL烧杯中,加入2.0 g SiO<sub>2</sub>、100 mL去离子水,在360 r/min的条件下搅拌30 min,然后加入300 mL去离子水,将烧杯转移至冰浴中,480 r/min搅拌2 h,静置1 h后真空抽滤,去离子水洗涤滤饼至滤液变为无色。将滤饼在110℃恒温干燥箱中干燥6 h得到催化剂前驱体Ni(OH)<sub>2</sub>-Cu(OH)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>,将其转移至马弗炉内程序升温至一定温度焙烧一定时间,得到催化剂前驱体NiO-CuO/SiO<sub>2</sub>,将其转移至还原管式炉中,通入H<sub>2</sub>,程序升温至一定温度还原一定时间<sup>[19]</sup>,得到催化剂Ni-Cu/SiO<sub>2</sub>,冷却至室温。

为防止催化剂接触空气后活性组分Ni-Cu被氧化,用硬脂酸包裹催化剂,具体操作如下:将硬脂酸加热至75℃熔融,在N<sub>2</sub>氛围下导入盛有Ni-Cu/SiO<sub>2</sub>催化剂的坩埚中充分混合,N<sub>2</sub>氛围下冷却至室温备用。

### 1.2.2 催化剂催化工业油酸选择性加氢

将50 g的工业棉油酸与催化剂(添加量2%,以工业棉油酸质量计)加入高压反应釜中,室温下通入N<sub>2</sub>置换釜内空气,搅拌条件下升温至180℃,通入H<sub>2</sub>反应2.5 h,反应结束后,用N<sub>2</sub>置换反应釜中H<sub>2</sub>,冷却至60℃,释放反应釜压力,取出样品,真空抽滤除去催化剂,得到产物。

### 1.2.3 产物中油酸及亚油酸含量的测定

采用气相色谱法测定产物中油酸及亚油酸含量。

甲酯化:取1 mL产物至装有12 mL甲醇的30 mL耐压管中,振荡使其溶解,加入1.5 mL浓硫酸,密封,70℃氛围反应0.5 h,冷却至室温后加入

20 mL 去离子水,振荡,加入 3 mL 无水乙醚萃取,分离乙醚层,使用无水硫酸镁除水,待测。

气相色谱条件: FFAP 色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为 N<sub>2</sub>;柱温 210 °C,保持时间 20 min;检测器与进样器温度均为 300 °C。

根据标准品的保留时间定性,采用峰面积归一化法定量。

分别按照公式(1)和公式(2)计算反应的油酸收率( $Y_o$ )与油酸选择性( $S$ )。

$$Y_o = \frac{M_o - \omega_o}{\omega_L} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \frac{M_o - \omega_o}{\omega_L - M_L} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\omega_o$  为原料中油酸含量,%; $\omega_L$  为原料中亚油酸含量,%; $M_o$  为产物中油酸含量,%; $M_L$  为产物中亚油酸含量,%。

#### 1.2.4 催化剂表征

采用 STA 6000 型热重分析仪进行热重(TG)分析,检测条件:以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C;保护气为 N<sub>2</sub>,流量 25 mL/min;载气为 O<sub>2</sub>,流量 60 mL/min。使用 AutoChem II 2920 型全自动化学吸附分析仪对催化剂前驱体进行氢气吸附(H<sub>2</sub>-TPR)检测,检测条件:10% H<sub>2</sub>/Ar 气氛中,以 10 °C/min 的速率从 50 °C 程序升温至 550 °C 脱附。使用 Apollo XLT SDD 型 X 射线透射电镜能谱仪检测催化剂元素组成与含量,检测条件:射线源能量 1 000 ~ 1 500 eV。使用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜对催化剂的表面形貌进行观察,取微量催化剂固定在贴有导电胶的电镜台上,然后在 2 kV 电压下观察其形貌。使用 Autosorb IQ3 型全自动比表面及孔隙度分析仪分析催化剂的比表面积与孔径分布,检测条件:将催化剂于 200 °C 干燥 6 h,再吸附 N<sub>2</sub>。使用 D8 型 X 射线衍射仪分析催化剂晶体,检测条件:Cu-K $\alpha$  射线( $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ),光管功率 2.2 kW,扫描范围(2 $\theta$ )5°~80°,扫描速度 4(°)/min。使用 ESCALAB Xi + X 射线光电子能谱仪检测催化剂中各元素电子层结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂制备工艺条件优化

#### 2.1.1 Ni 与 Cu 物质的量比的确定

高活性与低选择性是 Ni 基催化剂的显著特点,在镍铜催化剂中,Ni 作为催化助剂,对 Cu 基催化剂的活性影响较大,Ni 与 Cu 适当的物质的量比可以提高产物中油酸含量且不增加硬脂酸的含量<sup>[20]</sup>。在焙烧温度 400 °C、焙烧时间 4 h、还原温度 270 °C、

还原时间 2 h 条件下,考察 Ni 与 Cu 物质的量比对油酸收率与选择性的影响,结果如图 1 所示。

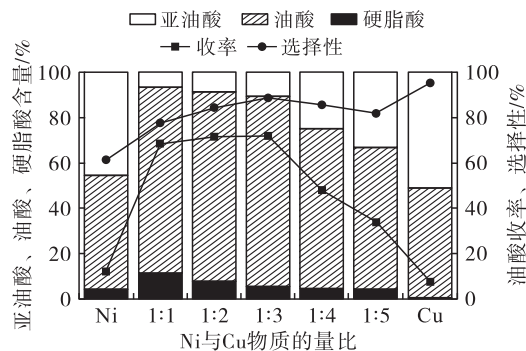


图 1 Ni 与 Cu 物质的量比对油酸收率与选择性的影响

Fig. 1 Effect of molar ratio of nickel to copper on the yield and selectivity of oleic acid

由图 1 可知,当催化剂不含 Cu 时反应效率很低,油酸收率仅有 11.88%,且油酸选择性仅有 60.00%,说明催化剂反应活性很低,且选择性不高。当催化剂中加入 Cu 后,油酸收率与选择性大幅度增加,当 Ni 与 Cu 物质的量比为 1:1 时,产物中油酸含量显著增加,油酸收率为 68.40%,但此时硬脂酸含量较多,油酸选择性仅为 77.59%,这是因为催化剂中 Ni 的含量较高,表现出 Ni 基的高活性特点,Cu 基的高选择性特征不明显。随着催化剂中 Cu 含量继续增加,催化剂逐渐显现出高选择性,当 Ni 与 Cu 物质的量比为 1:3 时油酸含量达到最高,油酸收率为 71.81%,且产物中硬脂酸含量较低,油酸选择性达到 88.61%,此时催化剂兼具高活性与高选择性优势。当 Cu 含量继续增加时,油酸收率与选择性均开始下降,因为催化剂中 Ni 含量降低,表现出 Cu 基催化剂的高选择性与低活性。当催化剂中不含 Ni 时,油酸收率很低。综合考虑,选择 Ni 与 Cu 物质的量比为 1:3。

#### 2.1.2 催化剂焙烧条件的确定

##### 2.1.2.1 催化剂前驱体 Ni(OH)<sub>2</sub>-Cu(OH)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 TG 分析

在 Ni 与 Cu 物质的量比 1:3 条件下,利用热重分析仪进行马弗炉内高温环境模拟,探究催化剂前驱体 Ni(OH)<sub>2</sub>-Cu(OH)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的热分解情况,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,在 50~800 °C 区间内,催化剂前驱体 Ni(OH)<sub>2</sub>-Cu(OH)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 出现两个失重阶段,第一个阶段出现在 50~150 °C 温度区间,第二个阶段出现在 150~500 °C 温度区间。第一个阶段的失重峰主要是脱附前驱体表面吸附水与结晶水的峰,

在此阶段失重 3.5%。第二个阶段的失重峰为  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  与  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的分解峰,在此阶段催化剂失重 9.8%, $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{Cu}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$  被氧化为  $\text{NiO}$  与  $\text{CuO}$ 。在 500℃ 后 TG 曲线逐渐平稳,说明  $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{Cu}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$  分解完全。

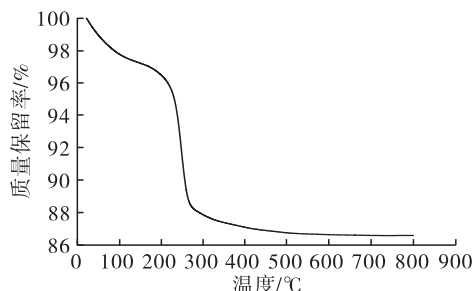


图 2 催化剂前驱体  $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{Cu}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$  的 TG 图

Fig. 2 TG diagram of  $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{Cu}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$  catalyst precursor

### 2.1.2.2 焙烧温度的确定

根据 TG 分析结果,在 Ni 与 Cu 物质的量比 1:3、焙烧时间 4 h、还原温度 270℃、还原时间 2 h 条件下,考察焙烧温度对油酸收率与选择性的影响,结果如图 3 所示。

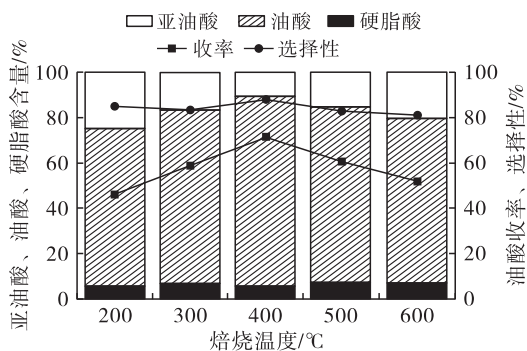


图 3 焙烧温度对油酸收率与选择性的影响

Fig. 3 Effect of calcination temperature on the yield and selectivity of oleic acid

由图 3 可知,焙烧温度对油酸收率的影响较大,对油酸选择性的影响较小。焙烧温度为 200℃ 时,因为催化剂在较低温度下不能完全氧化,导致还原后的催化剂活性中心数目少,催化剂活性很低,油酸收率仅有 46.01%。随着焙烧温度升高,油酸收率增大,400℃ 时达到最大,为 71.42%,此时油酸选择性达到 87.96%,说明在 400℃ 下催化剂焙烧完全,催化剂活性中心数目多,有利于油酸选择性加氢反应正向进行。继续升高焙烧温度,油酸收率下降,这是因为温度过高导致催化剂活性中心发生团聚,催化剂活性下降。因此,选择焙烧温度为 400℃。

### 2.1.2.3 焙烧时间的确定

在 Ni 与 Cu 物质的量比 1:3、焙烧温度 400℃、

还原温度 270℃、还原时间 2 h 条件下,考察焙烧时间对油酸收率与选择性的影响,结果如图 4 所示。

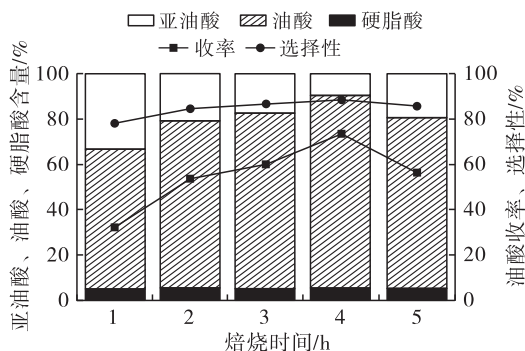


图 4 焙烧时间对油酸收率与选择性的影响

Fig. 4 Effect of calcination time on the yield and selectivity of oleic acid

由图 4 可知:焙烧 1 h 时油酸收率只有 32.25%,这是因为焙烧时间短,焙烧不完全,导致催化剂活性中心数目少;随着焙烧时间延长,油酸收率与选择性均有所提高,在焙烧 4 h 时均达到最大,其中油酸收率为 73.52%,选择性为 88.39%,说明催化剂充分焙烧,活性达到最佳;继续延长焙烧时间至 5 h,油酸收率下降,催化剂活性降低,这是因为焙烧时间过长,催化剂活性中心发生团聚,不利于选择性加氢反应进行。因此,选择焙烧时间为 4 h。

### 2.1.3 催化剂还原条件的确定

#### 2.1.3.1 催化剂前驱体 $\text{NiO} - \text{CuO}/\text{SiO}_2$ 的 $\text{H}_2 - \text{TPR}$ 分析

图 5 为催化剂前驱体  $\text{NiO} - \text{CuO}/\text{SiO}_2$  的  $\text{H}_2 - \text{TPR}$  图。

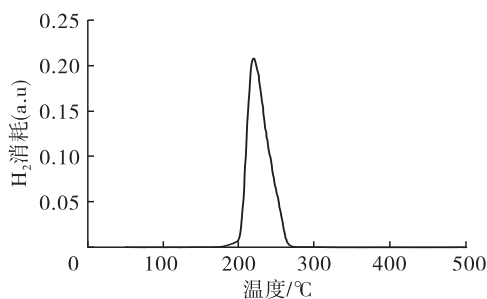


图 5 催化剂前驱体  $\text{NiO} - \text{CuO}/\text{SiO}_2$  的  $\text{H}_2 - \text{TPR}$  图

Fig. 5  $\text{H}_2 - \text{TPR}$  diagram of  $\text{NiO} - \text{CuO}/\text{SiO}_2$  catalyst precursor

由图 5 可知,催化剂前驱体  $\text{NiO} - \text{CuO}/\text{SiO}_2$  在 180~270℃ 之间出现强耗氢峰,表明在 180℃ 下催化剂前驱体开始消耗氢气,催化剂开始被还原。随着温度升高,催化剂消耗氢气速率增加,到 270℃ 时还原结束。曲线只有一个强耗氢峰,表明催化剂已经完全被还原,催化剂活性组分  $\text{Ni} - \text{Cu}$  在载体  $\text{SiO}_2$  表面分散良好。



### 2.1.3.2 还原温度的确定

还原温度是考察金属氧化物负载型催化剂活性的重要因素之一,温度低金属氧化物难以被还原,温度高催化剂容易烧结。根据催化剂前驱体 NiO - CuO/SiO<sub>2</sub> 的 H<sub>2</sub> - TPR 曲线,在 Ni 与 Cu 物质的量比 1:3、焙烧温度 400 °C、焙烧时间 4 h、还原时间 2 h 条件下,考察还原温度对油酸收率与选择性的影响,结果如图 6 所示。

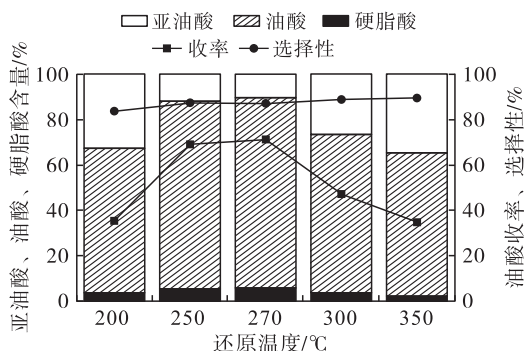


图 6 还原温度对油酸收率与选择性的影响

Fig. 6 Effect of reduction temperature on the yield and selectivity of oleic acid

由图 6 可知,还原温度为 200 °C 时油酸含量仅有 63.43%,油酸收率为 35.48%,说明催化剂未被完全活化,活性中心数目少,催化剂活性低。升高还原温度后,催化剂还原程度变高,产物中油酸含量增加,在 270 °C 时油酸收率达到最高,为 71.33%,且油酸选择性(87.23%)也达到了较高水平;继续升高还原温度到 350 °C,油酸收率降低,因为当催化剂被完全还原后,继续在高温下进行反应导致催化剂烧结,活性降低,选择性加氢反应效果变差。因此,选择还原温度为 270 °C。

### 2.1.3.3 还原时间的确定

催化剂前驱体的还原时间也是影响催化剂性能的一个重要因素,时间过短,金属氧化物不能充分还原,活性组分少,活性低,加氢反应效果差,时间过长,不但会导致催化剂烧结,而且耗能大,造成浪费。在 Ni 与 Cu 物质的量比 1:3、焙烧温度 400 °C、焙烧时间 4 h、还原温度 270 °C 条件下,考察还原时间对油酸收率与选择性的影响,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,随着还原时间的延长,油酸收率与选择性均先增加后降低,说明催化剂的活性先增加后降低。当还原时间为 1 h 时,油酸含量只有 66.00%,此条件下催化剂还原不彻底,活性中心数目少,催化剂活性低。随着还原时间的延长,催化剂的催化效果逐渐变好,在 2 h 时达到最优,此时油酸

收率达到 72.11%,选择性达到 88.54%,说明催化剂已还原完全,活性最好。继续延长还原时间到 3 h,油酸的收率与选择性均降低,说明催化剂中被还原的活性组分烧结团聚,造成催化剂活性下降,催化效果变差。综上,选择还原时间为 2 h。

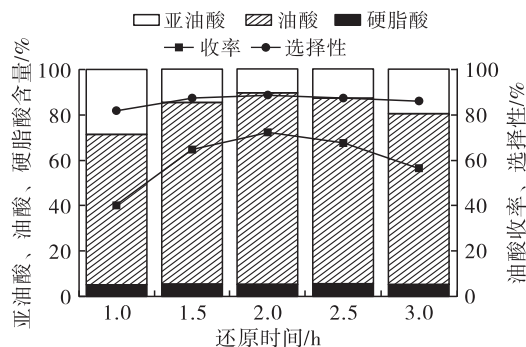


图 7 还原时间对油酸收率与选择性的影响

Fig. 7 Effect of reduction time on the yield and selectivity of oleic acid

综上,催化剂制备的最优条件为 Ni 与 Cu 物质的量比 1:3、焙烧温度 400 °C、焙烧时间 4 h、还原温度 270 °C、还原时间 2 h。

### 2.2 催化剂重复使用性

催化剂的重复使用性(稳定性)是其工业应用的一个重要指标。在上述最优条件下制备催化剂,催化工业油酸选择性加氢,对经抽滤分离得到的催化剂不作处理,加入新的原料重复加氢反应,考察催化剂重复使用次数对油酸收率与选择性的影响,结果如图 8 所示。

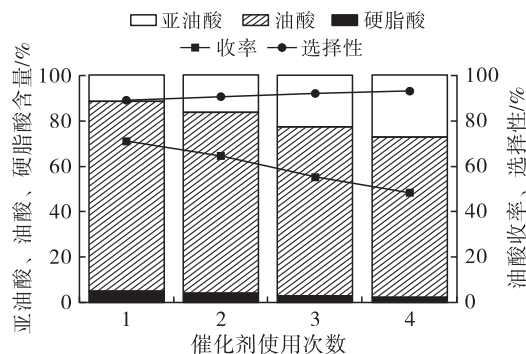


图 8 催化剂重复使用次数对油酸收率与选择性的影响

Fig. 8 Effect of catalyst reuse times on the yield and selectivity of oleic acid

由图 8 可知,催化剂使用 1 次时,收率达到 72.11%,选择性为 88.54%,此时产物中油酸含量达 83% 以上,随着催化剂使用次数的增多,油酸收率不断降低,但选择性逐渐增加,使用 4 次时油酸收率约为 48%。用于加氢反应的催化剂很容易在反应过程中因酸化导致失活,另外,加氢反应后,催化剂容易被脂肪酸包裹而发生团聚,导致其活性中心

被覆盖,这也是催化剂活性减退的原因。

2.3 催化剂表征

2.3.1 X 射线透射电镜能谱(EDS)分析

对催化剂 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> 进行 EDS 分析,结果见表 1。

表 1 催化剂 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> 的元素组成

Table 1 Element composition of Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst

元素	质量分数	摩尔分数
O	43.28	59.95
Si	45.85	36.18
Cu	8.11	2.83
Ni	2.77	1.05

由表 1 可知,催化剂 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> 表面共检测到 4 种元素,分别为 Si、O、Cu、Ni。其中, Si 摩尔分数为 36.18%, O 为 59.95%, Cu 为 2.83%, Ni 为 1.05%, Ni 与 Cu 物质的量比为 1:2.7,略高于理论值(1:3),即 Ni 的负载率略高于 Cu。

2.3.2 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察

载体 SiO<sub>2</sub> 与催化剂 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> 的 SEM 图见图 9。

由图 9 可知, Ni 与 Cu 负载后的催化剂与载体 SiO<sub>2</sub> 形貌变化不大,载体 SiO<sub>2</sub> 具有相对较大的孔径,一定量的 Ni 与 Cu 负载在孔道中对催化剂表面形貌

结构影响较小。催化剂中 Ni 与 Cu 分布相对均匀,为规则的晶状颗粒,说明其在载体中分散均匀。催化剂活性中心具有良好的分散性,有利于提高油酸的选择性加氢反应活性。 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> 的 SEM 图中有少量聚积物,可能是制样过程中催化剂吸水导致的。

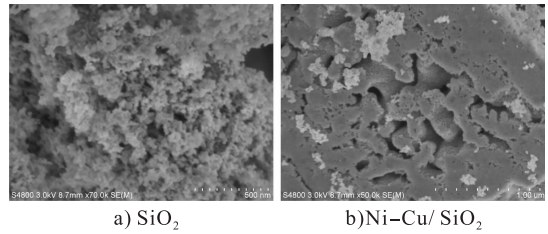


图 9 载体 SiO<sub>2</sub> 和催化剂 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> SEM 图  
Fig. 9 SEM profiles of carrier SiO<sub>2</sub> and Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst

2.3.3 全自动比表面积及孔隙度(BET)分析

载体 SiO<sub>2</sub> 与催化剂 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> 的 BET 图见图 10,其比表面积及平均孔径见表 2。

由图 10 可知:载体 SiO<sub>2</sub> 与催化剂 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> 具有典型的 IV 型等温曲线且具有 H<sub>1</sub> 型回滞环,说明 SiO<sub>2</sub> 具有介孔结构;载体 SiO<sub>2</sub> 与催化剂 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> 的主要孔径均分布在 3 ~ 20 nm 之间,且 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的孔径比 SiO<sub>2</sub> 载体的孔径小。由表 2 可知, SiO<sub>2</sub> 负载 Ni 与 Cu 后,比表面积与平均孔径均有所减小,说明 Ni 与 Cu 成功负载在 SiO<sub>2</sub> 介孔中。

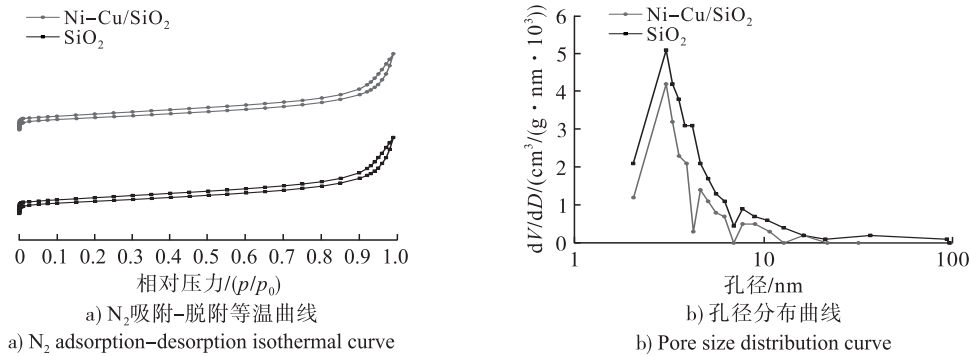


图 10 载体 SiO<sub>2</sub> 和催化剂 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> BET 图  
Fig. 10 BET diagram of carrier SiO<sub>2</sub> and Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst

表 2 载体 SiO<sub>2</sub> 和催化剂 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> 的比表面积与平均孔径

Table 2 Specific surface area and average pore size of carrier SiO<sub>2</sub> and Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst

样品	比表面积/(cm <sup>2</sup> /g)	平均孔径/nm
SiO <sub>2</sub>	19.62	18.82
Ni - Cu/SiO <sub>2</sub>	6.37	15.34

2.3.4 X 射线衍射(XRD)分析

载体 SiO<sub>2</sub>、催化剂前驱体 NiO - CuO/SiO<sub>2</sub> 与催化剂 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> 的 XRD 图见图 11。

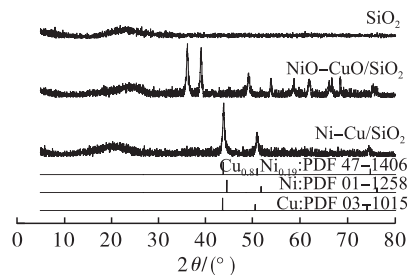


图 11 载体 SiO<sub>2</sub>、催化剂前驱体 NiO - CuO/SiO<sub>2</sub>、催化剂 Ni - Cu/SiO<sub>2</sub> 的 XRD 图  
Fig. 11 XRD patterns of carrier SiO<sub>2</sub>, catalyst precursor NiO - CuO/SiO<sub>2</sub> and catalyst Ni - Cu/SiO<sub>2</sub>

由图 11 可知,  $\text{SiO}_2$  在  $2\theta$  为  $20^\circ \sim 25^\circ$  有明显的宽峰, 表明催化剂为介孔材料, 在催化剂前驱体  $\text{NiO} - \text{CuO}/\text{SiO}_2$  与催化剂  $\text{Ni} - \text{Cu}/\text{SiO}_2$  中具有相同的峰。通过 PDF 标准卡片对比, Ni 在  $2\theta$  为  $44.4^\circ$ 、 $51.6^\circ$ 、 $76.1^\circ$  处分别对应 (111)、(200)、(220) 晶面衍射峰, Cu 在  $2\theta$  为  $43.5^\circ$ 、 $50.4^\circ$ 、 $73.9^\circ$  处分别对应 (111)、(200)、(220) 晶面衍射峰, 镍铜混合后所形成合金的衍射峰会介于两者之间<sup>[21]</sup>, 此时形成较好的合金相。NiO - CuO 双金属氧化物还原后, XRD 图谱相应位置各只有一个衍射峰, 说明 Ni 与 Cu 在还原过程中存在相互作用, 形成了合金或者金属间化合物。催化剂的金属衍射峰位置为  $43.8^\circ$ 、 $50.5^\circ$ 、 $75.7^\circ$ , 由此可以确定镍铜在催化剂中形成了较好的合金相。

### 2.3.5 X 射线光电子能谱(XPS)分析

图 12 为催化剂  $\text{Ni} - \text{Cu}/\text{SiO}_2$  的 XPS 图, 图 13 为催化剂  $\text{Ni} - \text{Cu}/\text{SiO}_2$  中 Ni 2p 与 Cu 2p 的 XPS 图。

由图 12 可知, 催化剂中主要含有 Si、O、Ni、Cu 元素。由图 13a 可知, 在结合能 855.0 eV 处的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 峰源于  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{NiO}$ ), 其卫星峰为 860.9 eV, 在 872.6 eV 处为 Ni 2p<sub>1/2</sub> 峰, 其卫星峰为 879.89 eV, Ni 2p<sub>1/2</sub> 与

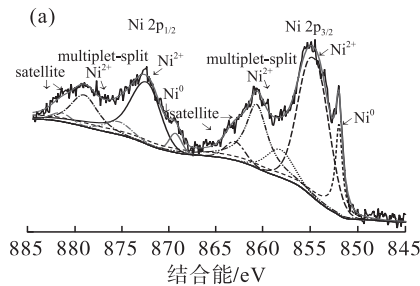


图 13 催化剂  $\text{Ni} - \text{Cu}/\text{SiO}_2$  的 Ni 2p 与 Cu 2p 的 XPS 图

Fig. 13 XPS spectra of Ni 2p and Cu 2p for  $\text{Ni} - \text{Cu}/\text{SiO}_2$  catalyst

Ni 2p<sub>3/2</sub> 主峰的结合能相差 17.6 eV, 说明催化剂中存在  $\text{Ni}^{2+}$ 。在 852.1 eV 处的 Ni 峰为 Ni 单质峰, 表明催化剂中存在  $\text{Ni}^0$  价态, 这说明  $\text{Ni}^{2+}$  成功转化为金属 Ni。由图 13b 可知, 在结合能 932.1 eV 处与 952.0 eV 处分别对应 Cu 2p<sub>3/2</sub> 与 Cu 2p<sub>1/2</sub> 的峰, 并且分别在结合能 942.2 eV 与 961.8 eV 处具有卫星峰, 说明 Cu 元素在催化剂中同时具有  $\text{Cu}^{2+}$  价态与  $\text{Cu}^0$  或  $\text{Cu}^+$  价态<sup>[22]</sup>。催化剂活性组分中 Ni 的价态为  $\text{Ni}^0$ , Cu 的价态为  $\text{Cu}^0$  或  $\text{Cu}^+$ 。催化剂中存在  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Cu}^{2+}$ , 存在两种可能: 催化剂被还原后, 在检测过程中被空气氧化; 还原过程中, 催化剂中少部分 Ni 与 Cu 未被还原。

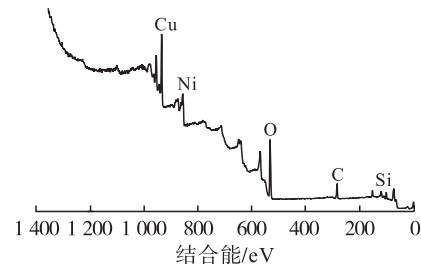
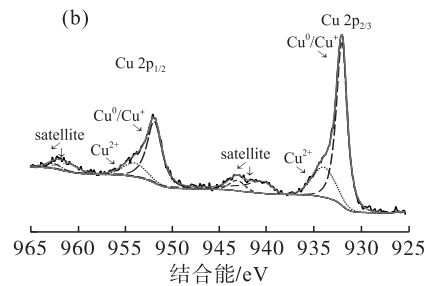


图 12 催化剂  $\text{Ni} - \text{Cu}/\text{SiO}_2$  的 XPS 图

Fig. 12 XPS spectra of  $\text{Ni} - \text{Cu}/\text{SiO}_2$  catalyst



## 3 结论

(1) 本文通过共沉淀法制备  $\text{Ni} - \text{Cu}/\text{SiO}_2$  二元催化剂, 催化工业油酸选择性加氢反应制备高纯度油酸。采用单因素实验考察催化剂制备条件对油酸收率与选择性的影响, 得到催化剂最优制备条件: Ni 与 Cu 物质的量比 1:3, 焙烧温度  $400^\circ\text{C}$ , 焙烧时间 4 h, 还原温度  $270^\circ\text{C}$ , 还原时间 2 h。在最优条件下, 油酸收率达 72.11%, 油酸选择性达 88.54%, 产物油酸含量达 83% 以上。通过重复实验, 证明制备的催化剂具有一定的重复使用性。

(2) EDS 分析表明催化剂中存在 Ni 和 Cu 元素; SEM 分析表明催化剂中 Ni 与 Cu 分散良好; BET 分析表明催化剂具有较大的比表面积, 维持了载体孔径大小; XRD 分析证明 Ni 与 Cu 形成了较好的合金相; XPS 分析证明催化剂中 NiO 与 CuO 成功还原为零价 Ni 与零价 Cu。

## 参考文献:

- [1] 刘刚, 努尔买买提·阿不都克里木, 吾满江·艾力, 等. 油酸及其衍生物的应用[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版), 2004, 23(1): 32-35.
- [2] BIERMANN U, BORNSCHEUER U, MEIER M A R, et al. Oils and fats as renewable raw materials in chemistry [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2011, 50(17): 3854-3871.
- [3] ASPENSTRÖM - FAGERLUND B, TALLKVIST J, ILBÄCK N G, et al. Oleic acid increases intestinal absorption of the BCRP/ABCG2 substrate, mitoxantrone, in mice[J]. Toxicol Lett, 2015, 237(2): 133-139.
- [4] AMBATI I, SRIVASTAVA V, SILLANPÄÄ M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review [J]. Renew Sustain Energy Rev, 2018, 90: 356-369.
- [5] 何东平. 油脂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 195-203.
- [6] PATEL J, ELARIDI J, JACKSON W R, et al. Cross -

- metathesis of unsaturated natural oils with 2 - butene. High conversion and productive catalyst turnovers [J]. Chem Commun, 2005(44): 5546 - 5547.
- [7] 杨继生, 倪永全. 高纯油酸的性能、制备及应用[J]. 上海化工, 1999, 24(18): 28 - 30.
- [8] 郭霞, 陶华东, 王晓辉. 油酸的生产工艺及应用[J]. 广州化工, 2017, 45(24): 6 - 8, 25.
- [9] 衣丹, 林学政, 刘发义, 等. 共轭亚油酸两种主要异构体冷冻结晶分离工艺研究[J]. 食品与机械, 2011, 27(1): 26 - 28.
- [10] 张霞, 郝晓丽, 何静, 等. 尿素包合法富集驼峰油中不饱和脂肪酸的工艺优化[J]. 中国油脂, 2020, 45(4): 9 - 13.
- [11] ZHANG G, LIU J, LIU Y. Concentration of  $\omega$  - 3 polyunsaturated fatty acids from oil of *Schizochytrium limacinum* by molecular distillation; Optimization of technological conditions [J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(10): 3918 - 3925.
- [12] 范明明, 王灿, 张萍波, 等. 尿素包合和选择性加氢结合法制备高纯油酸[J]. 中国油脂, 2017, 42(4): 53 - 57, 63.
- [13] SINGH D, REZAC M E, PFROMM P H. Partial hydrogenation of soybean oil with minimal *trans* fat production using a Pt - decorated polymeric membrane reactor[J/OL]. J Am Oil Chem Soc, 2009, 86(1): 93 [2023 - 07 - 17]. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1321-z>.
- [14] BELKACEMI K, HAMOUDI S. Low *trans* and saturated vegetable oil hydrogenation over nanostructured Pd/silica catalysts; Process parameters and mass - transfer features effects[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(3): 1081 - 1089.
- [15] POMEROY B, GRILC M, GYERGYEK S, et al. Catalyst structure - based hydroxymethylfurfural (HMF) hydrogenation mechanisms, activity and selectivity over Ni [J/OL]. Chem Eng J, 2021, 412: 127553 [2023 - 07 - 17]. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127553>.
- [16] STANKOVIĆ M, GABROVSKA M, KRSTIĆ J, et al. Effect of silver modification on structure and catalytic performance of Ni - Mg/diatomite catalysts for edible oil hydrogenation[J]. J Mol Catal A Chem, 2009, 297(1): 54 - 62.
- [17] SARNO M, IULIANO M, VISCUSI G, et al. A nickel/palladium/ruthenium - graphene based nanocatalyst for selective catalytic hydrogenation of vegetable oils[J/OL]. Ind Crops Prod, 2021, 170: 113815 [2023 - 07 - 17]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113815>.
- [18] TRASARTI A F, SEGOBIA D J, APESTEGUÍA C R, et al. Selective hydrogenation of soybean oil on copper catalysts as a tool towards improved bioproducts[J]. J Am Oil Chem Soc, 2012, 89(12): 2245 - 2252.
- [19] UPARE P P, JEONG M G, HWANG Y K, et al. Nickel - promoted copper - silica nanocomposite catalysts for hydrogenation of levulinic acid to lactones using formic acid as a hydrogen feeder[J]. Appl Catal A Gen, 2015, 491: 127 - 135.
- [20] SEEMALA B, CAI C M, KUMAR R, et al. Effects of Cu - Ni bimetallic catalyst composition and support on activity, selectivity, and stability for furfural conversion to 2 - methylfuran[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6(2): 2152 - 2161.
- [21] 周姣. 负载镍铜催化剂催化乙炔选择加氢反应的研究[D]. 辽宁 大连: 大连理工大学, 2012.
- [22] BYKOVA M V, ERMAKOV D Y, KAICHEV V V, et al. Ni - based sol - gel catalysts as promising systems for crude bio - oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study [J]. Appl Catal B Environ, 2012, 113/114: 296 - 307.
- .....
- (上接第 28 页)
- [12] HUANG W, XU H, PAN J, et al. Mixed - strain fermentation conditions screening of polypeptides from rapeseed meal and the microbial diversity analysis by high - throughput sequencing[J/OL]. Foods, 2022, 11(20): 3285 [2023 - 09 - 06]. <https://doi.org/10.3390/foods11203285>.
- [13] 郭珍红, 管军军, 杨刚, 等. 混菌固态发酵菜籽粕提高可溶性蛋白的研究[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(13): 121 - 128.
- [14] ZHAN Q, YAN J, BIAN J, et al. Study on ultrasonic extraction and stability of glucosinolate in rapeseed cake [J/OL]. IOP Conf Ser: Earth Environ Sci, 2020, 446(2): 22066 [2023 - 09 - 06]. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/446/2/022066>.
- [15] SHI C, HE J, YU J, et al. Physicochemical properties analysis and secretome of *Aspergillus niger* in fermented rapeseed meal [J/OL]. PLoS One, 2016, 11(4): e0153230 [2023 - 09 - 06]. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0153230>.
- [16] 王涵, 高盼盼, 李天, 等. 隶属度法优化黑顺片炮制工艺研究[J]. 陕西理工大学学报(自然科学版), 2021, 37(3): 26 - 33.
- [17] 于新颖, 魏长浩, 余诚玮, 等. 粗壮脉纹孢菌固态发酵对菜籽粕营养品质的改善[J]. 中国食品学报, 2020, 20(2): 221 - 227.
- [18] ZHU X, WANG L, ZHANG Z, et al. Combination of fiber - degrading enzymatic hydrolysis and *Lactobacilli* fermentation enhances utilization of fiber and protein in rapeseed meal as revealed in simulated pig digestion and fermentation *in vitro* [J/OL]. Anim Feed Sci Technol, 2021, 278: 115001 [2023 - 09 - 06]. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2021.115001>.
- [19] 翟晓娜, 师建芳, 赵慧凝, 等. 菜籽饼粕蛋白的提取、功能特性及其在食品中应用的研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(12): 389 - 397.
- [20] LIU F, CHEN Z, SHAO J, et al. Effect of fermentation on the peptide content, phenolics and antioxidant activity of defatted wheat germ [J]. Food Biosci, 2017, 20: 141 - 148.