文章编号：1001-3555(2020)03-0242-10

油脂加氢催化剂研究进展

谷婷婷[1,2]，宋焕玲[1*]，丑凌军[1,3*]
(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室，甘肃 兰州 730000；
2. 中国科学院大学，北京 100049；
3. 中国科学院兰州化学物理研究所 苏州研究院，江苏 苏州 215123)

摘要：油脂加氢可增加油的氧化稳定性和保存期限，是改变油脂物理、化学性质的常用方法，也是油脂工业中非常重要的一个催化过程. 我们从催化剂的种类以及加氢反应机理等方面综述了油脂加氢催化剂的研究进展，并对新型加氢催化剂及工艺进行了概述，最后对未来催化剂改进和工艺发展提出了看法.

关键词：催化剂；植物油；加氢；氢化油
中图分类号：O643.32　　**文献标志码**：A

油脂作为一类不饱和脂肪酸甘油酯，既可以作为食物为人类提供主要营养，也可以作为工业原料用于医药、化工、能源、建筑等领域. 很多天然油脂由于其较高的营养价值成为人类日常食用的必需品，但天然油脂本身性质不稳定，在空气中容易被氧化酸败[1]，此外，由于其低凝固点以及常温下呈液态等的物理性质，也不适于工业生产应用. 所以工业上常采用氢化技术对植物油进行改性从而提高其氧化稳定性和凝固点，使之变成可塑性油脂，即氢化油[2-5]，增加了其用途多样性. 1902 年德国化学家 WilhelmNormann 发明了氢油，并且取得专利. 在 1905~1910 年间，诺曼在 Herford 公司建造了一座油脂加氢设备. 从 1911 年开始，氢化油被广泛应用于食品领域. 油脂加氢工艺主要有间歇式、半连续式、连续式、电化学催化加氢、超临界催化加氢、超声波催化加氢等. 催化剂的制备是油脂加氢技术的关键环节，一直以来研究学者从未停止对油脂加氢反应催化剂的研究. 用于油脂加氢反应的催化剂主要包括贵金属催化剂、非贵金属催化剂和非晶态金属催化剂. 油脂加氢催化剂的制备方法主要有：沉淀法、浸渍法、溶胶-凝胶法、液相还原法等. 近年来，油脂还作为可再生资源，通过加氢脱氧反应，获得第二代生物柴油，这方面已有文章报道[6-7]. 我们主要针对油脂氢化，介绍近年来油脂加氢催化剂与反应机理的研究进展，并对未来发展进行了展望.

1 油脂加氢催化剂

1.1 贵金属催化剂

常用于油脂加氢催化剂的贵金属活性组分有 Pt、Pd、Ru、Ir 等，其中研究最多的是负载型 Pd 催化剂. 1906 年，钯催化剂已经用于第一批人造黄油工厂中的植物脂肪氢化. Nohair 等[8]研究了胺修饰的负载型钯催化剂上选择性地将葵花籽油(SOEE)的 $C_{18:2}$ 乙酯向 $C_{18:1}$ 顺式油酸乙酯加氢，结果表明该催化剂具有较好的选择性. Simakova 等[9]和 Fernández 等[10]对 Pd 催化剂用于油脂氢化反应也进行了很多研究，发现 Pd 催化剂的活性和选择性均优于 Ni 催化剂并且可以降低反式脂肪酸的生成.

An 等[11]将 Pt 负载在沸石分子筛上对等摩尔油酸甲酯和残油混合物进行加氢实验，发现 Pt/Na-ZSM-5 催化剂可以直接选择加氢获得反式异构体. Mcardle 等[12]将铂和钯分别负载在 Al_2O_3，ZrO_2 和 TiO_2 上测试了葵花籽油的选择性加氢，研究催化剂的活性和顺式 $C_{18:1}$ 选择性，并与 Ni 催化剂进行比较. 发现 Pd 催化剂比 Ni、Pt 催化剂具有更高的活性，但 Pt 催化剂会有效地减少反式脂肪酸的生成.

收稿日期：2020-05-03；**修回日期**：2020-05-12.
基金项目：国家自然科学基金 21773272(National Natural Science Foundation of China(21773272)).
作者简介：谷婷婷(1993-)，女，硕士研究生，主要从事多相催化研究，(Gu Ting-ting(1993-)，Female，Master's degree，engaged in heterogeneous catalysis).
* 通讯联系人，E-mail：songhl@licp.cas.cn；E-mail：ljchou@licp.cas.cn.

Ali 等[13]采用经过 N 修饰的碳负载双金属 Ru-Sn 催化剂实现了天然油，脂肪酯和脂肪酸向脂肪醇的定量转化，该催化剂显示出了高活性，可持续性和耐久性. 催化剂经改性后提高了 Ru 纳米颗粒的分散度(如图 1 所示)，从而促进催化剂的亲水性和羰基的吸附. Ru 纳米颗粒在 Sn 纳米颗粒和 N-基团上与脂肪酸中的羰基基团发生强烈相互作用后可进一步催化脂肪酸向脂肪醇的转化.

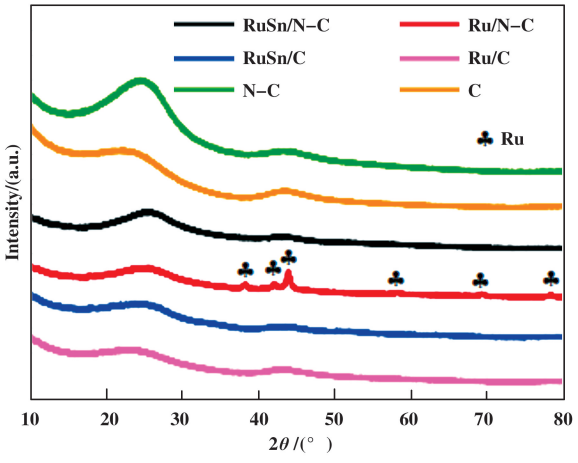


图 1 N 修饰碳负载 Ru-Sn 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the N-doped carbon supported Ru-Sn catalysts[13]

在 Kaika 等[14]的研究中，利用经六磺化邻苯二亚磷酸三异辛基铵盐(HSPDP)配体改性的铑，钌和镍催化剂进行棕榈油和葵花籽油加氢，发现 Rh/HSPDP 的催化活性最高(TOF = 3800 h^{-1})，而 Ni/HSPDP 催化剂氢化活性最低(TOF = 90 h^{-1}). 范恩荣[15]研究 Pd 催化剂在葵花油加氢过程中的催化剂性能，实验证明 Pd 活性高，选择性好. 杨希等[16]采用浸渍-还原法制备 Pt/ZrO_2 催化剂并在工业条件下用于大豆油氢化反应，实验证明 Pt 颗粒尺寸小且分散度高，与 Raney 镍催化剂相比，其催化活性高(如图 2，图 3 所示). 与镍基催化剂相比，贵金属的催化剂在氢化反应中会大大减少反式异构体的生成，但贵金属催化剂价格昂贵，不适用于大规模的工业应用.

1.2 非贵金属催化剂

与贵金属催化剂相比，油脂加氢工业中使用较多的是过渡金属中的非贵金属催化剂，如 Fe、Co、Cu、Ni 及其合金催化剂. Cu、Fe 基催化剂有较好的选择性，但活性低而且残留的铜会加速油脂氧化，在

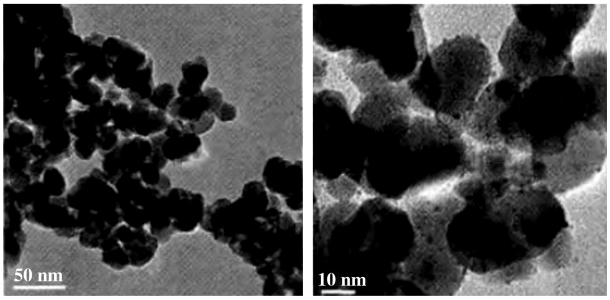


图 2 浸渍-还原法制备的 Pt/ZrO_2 催化剂 TEM 图

Fig.2 TEM image of Pt/ZrO_2 catalyst prepared by imprenation-reduction[16]

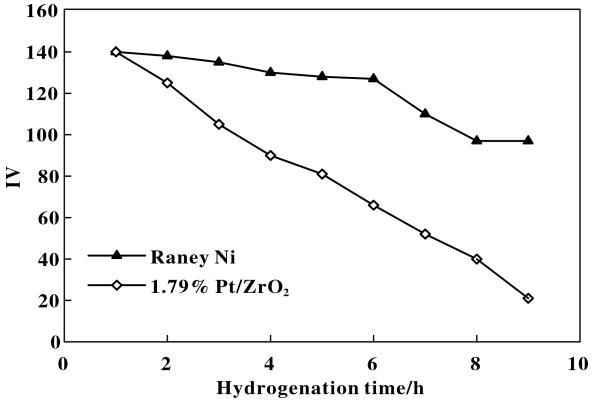


图 3 Raney Ni 和 1.79% Pt/ZrO_2 催化大豆油加氢的反应活性

Fig.3 The hydrogenation activity of soybean oil with Raney Ni and 1.79% Pt/ZrO_2[16]

加氢过程中还会产生大量的反式脂肪酸，损害人体健康[17-18]，反应后催化剂的后处理过程非常复杂. Co 催化剂已被应用于氢转移反应，最典型的应用是费托合成，但近些年来钴催化剂也被用于植物油加氢反应中，来生产液体生物化学药品[19]. 由于钴可促进脂肪氧化，所以很少用在食用油氢化中[20].

Ni 基催化剂活性高，成本低廉，是油脂加氢工业的常用催化剂[21-22]. 1924 年美国工程师莫里·雷尼研制出了雷尼镍催化剂用于棉籽油加氢，发现该催化剂活性是普通镍的 5 倍[23-24]. 熊贵志等[25]在氢冷等离子体处理技术的基础上成功研制出了 CIM-6 单元镍催化剂用于豆油和菜油加氢制食用氢化油，其活性是 SP-7 催化剂(美国 Engelhard Co.)的 4~7 倍(活性比较如表 1 所示).

刘寿长等[26]制备了 Ni/硅藻土和 Ni/SiO_2 催化剂用于椰子油加氢改性研究，通过红外光谱表征可以发现加氢后产物中没有反式异构体和双键移位异构体(IR 图如图4所示). 祝洪杰等[27]采用自制的

表 1 -ΔIv=0 .292 时两种催化剂的催化活性比较[25]

Table 1 Comparison of the catalytic activities of the two catalysts when - ΔIv = 0.292

Raw oil	Catalyst mass fraction(Ni)	Hydrogenation time/min	Spatiotemporal conversion rate/min^{-1}
Soybean oil Iodine valueIV=1.358	SP-7 8.0×10^{-4}	60.0	41.7
w(S)=0 w(Erucic acid)=0	CIM-6 1.1×10^{-4}	94.5	189.0
Rapeseed oil Iodine valueIV=1.128	SP-7 4.0×10^{-4}	109.6	11.4
$w(S)=3\times10^{-3}$ $w(Erucic\ acid)=1.4\times10^{-2}$	CIM-6 5.5×10^{-5}	108.5	83.8

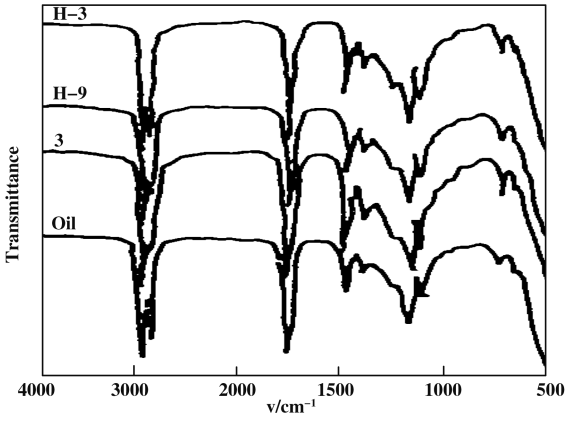


图 4 椰子油经 Ni/SiO_2 催化剂加氢后的红外光谱

Fig.4 IR spectra of copra oil after hydrogenation with Ni/SiO_2 catalyst [26]

催化剂 YDHC-10 研究了不饱和植物油脂肪酸氢化工艺条件. 实验表明, 沉淀法制备的改性镍催化剂在较低的氢化压力和较短的反应时间下, 即可制备出饱和度较高的硬脂酸, 具有一定的实用价值.

贺红军等[28]研究了硅藻土和 Al_2O_3 为载体, 氧化镍为活性前体的负载型催化剂考察其油脂氢化性能, 发现制得的单元镍催化剂氢化活性优于进口催化剂.

由于单元金属催化剂活性组分比较单一, 其活性和选择性在一定程度上受到限制, 所以许多研究工作者对单元催化剂进行了改性研究. Wong 等[29]合成了 $Ni/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂, 并通过向日葵油的部分加氢评价其催化性能, 证明了 ZnO 的存在可提高 Ni 的比表面积和分散度并降低反式脂肪酸的形成(如图 5 所示). Mc Ardle 等[30]使用表面氧化还原反

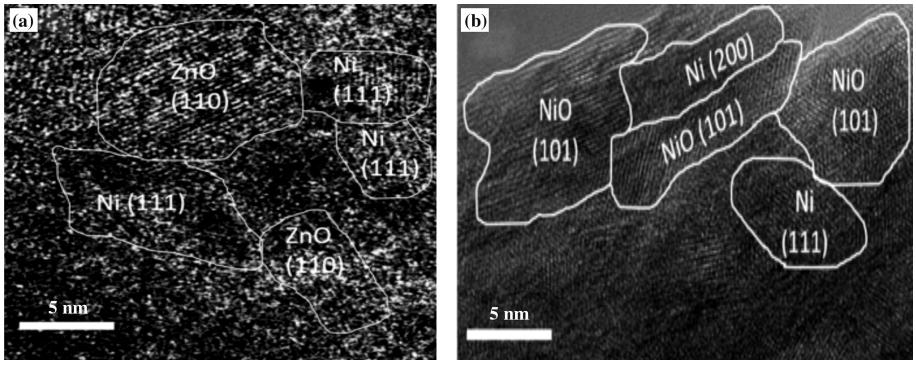


图 5(a) $Ni/ZnO/Al_2O_3$ 和(b) Ni/Al_2O_3 的对比增强 TEM 图像

Fig.5 Contrast-enhanced TEM image of (a) $Ni/ZnO/Al_2O_3$ and (b) Ni/Al_2O_3 [29]

应(Srr)技术合成了介孔二氧化硅上负载的 Pt-Ni 催化剂, 提高了葵花油加氢的活性和选择性.

Zhao 等[31]用共浸渍法制备 Cu/SBA-15、Cu-Ag/SBA-15、Cu-Pd/SBA-15、Ni/SBA-15、Ni-Ag/SBA-15 和 Ni-Pd/SBA-15 用于大豆油加氢. 结果表明, 氢化油在 Cu-Ag/SBA-15 催化剂中具有较好的亚麻酸选择性, 在 Ni-Ag/SBA-15 催化剂中具有较好的亚油酸选择性. 与 Raney Ni、Ni/SBA-15 相比,

$Ni\text{-}Ag_{0.15}$/SBA-15 催化剂表现出更优异的性能，更低的反式脂肪酸产物，但催化剂在 8 次循环后活性下降明显[32]. 他们课题组还研究了 Raney Ni 和 $Ni\text{-}Ag_x/PVP\text{-}DB\text{-}171/SiO_2/Fe_3O_4$ 磁性纳米粒子(NP)催化剂的大豆油氢化活性. 结果表明，Ag 的加入可提高 Ni 的分散度(如图 6 所示)，$Ni\text{-}Ag_{0.15}/PVP\text{-}DB\text{-}171/SiO_2/Fe_3O_4$磁性 NP 催化剂的活性和稳定性最好[33].

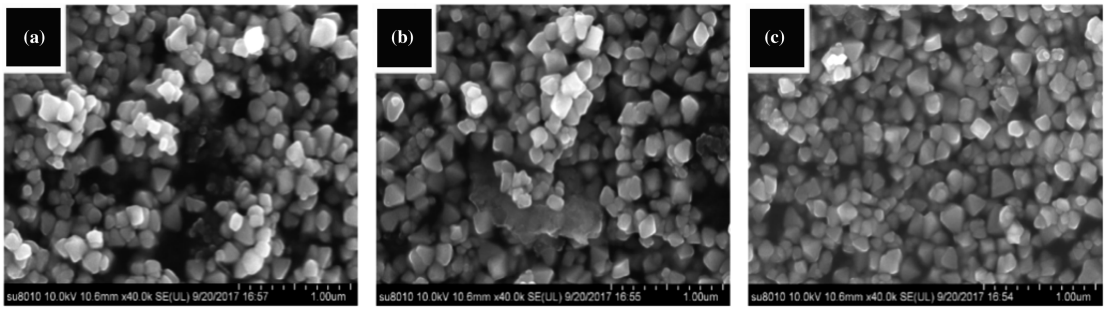


图 6 催化剂的 SEM 图

Fig.6 SEM images of the catalysts

(a) $Ni/PVP\text{-}DB\text{-}171/SiO_2/Fe_3O_4$; (b) $Ni\text{-}Ag_{0.1}/PVP\text{-}DB\text{-}171/SiO_2/Fe_3O_4$ and (c) $Ni\text{-}Ag_{0.15}/PVP\text{-}DB\text{-}171/SiO_2/Fe_3O_4$[32]

Kochetkova 等[34]在 $Co\text{-}Mo/Al_2O_3+SiO_2$催化剂上，在 320 至 360 ℃的温度下，对溶于四氢化萘的菜籽油(RO)进行加氢处理，从而将菜籽油完全转化为烃. 徐三魁等[35]采用并流沉淀法制备了 Cu-Zn-Zr 三元催化剂，研究结果表明，Cu-Zn-Zr 催化剂对大豆油加氢具有很高的活性，该催化剂的催化活性与美国 DM-Ⅱ和日本 SN 进口产品相当.

1.3 非晶态金属催化剂

非晶态合金是一类具有原子短程有序、长程无序结构特点的新型材料，原子在三维空间呈无序拓扑状态排列，由有序结构的原子簇混乱堆积而成，有较多的表面活性中心且表面原子混乱排列，有利于反应物的吸附，属于热力学上的亚稳态[36]. 催化及材料领域的研究学者对非晶态合金催化剂进行了大量的研究，其中研究最多的是镍系非晶态合金催化剂[37-39]，发现这类催化剂具有较好的活性、选择性和稳定性，并且氢化油中反式脂肪酸的量明显低于单元 Ni 催化剂，具有很好的开发前景. 王清龙等[40]用 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 做还原剂，对 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 进行还原处理制备了负载型的 $Ni\text{-}P/SiO_2$非晶态合金催化剂并用于大豆油加氢反应，实验发现，当 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ∶ $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ = 3 ∶ 1(mole ratio)，SiO_2 ∶ Ni^{2+} = 1 ∶ 3(mass ratio)时，催化剂的氢化活性最高. 陈凌霞等[41]用化学还原法制备了 $Ni\text{-}B/SiO_2$非晶态合金催化剂，应用于大豆油加氢制备硬化油脂，研究表明：镍含量为 20%，KBH_4 ∶ Ni^{2+} = 1.5 ∶ 1(mole ratio)，c(KBH_4) = 2 mol/L时催化剂活性最高. 李东升等[42]采用化学还原法制备了 Co-B 超细非晶态催化剂并进行大豆油加氢活性测试，发现其加氢转化率高达 81.14%，活性优于 Raney-Ni 催化剂(活性对比如表 2 所示).

表 2 Co-B 与 Raney-Ni 催化剂的大豆油加氢活性对比[42]

Table 2 Soybean oil hydrogenation activity comparison of Co-B and Raney-Ni catalysts

Catalyst	Catalyst concentration /(mg · g^{-1})	Iodine value /(IV)	Conversion rates /%	Average activity /(h^{-1})
Co-B	1.602	24.53	81.14	101.30
Raney-Ni	1.602	116.22	10.66	13.31

2 油脂加氢反应机理

油脂氢化反应是包括气-液-固三相的复杂多相催化反应，该反应在催化剂表面进行，反应机理非常复杂，不同研究学者提出了不同的反应机理.

从“四中心过渡态”到不同吸附态机理，近年

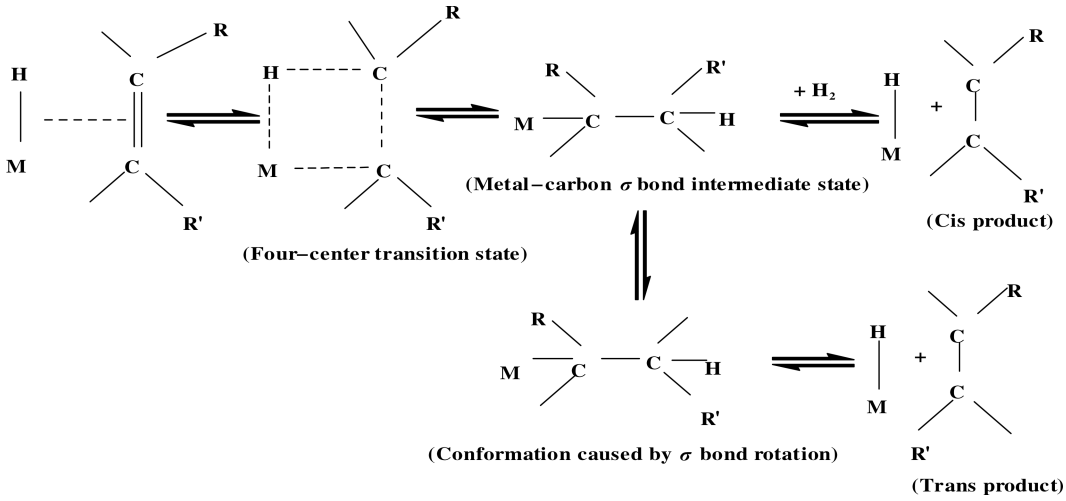
的进展较为缓慢，前者将反应主要分为 4 个过程[43]：

1. 扩散：油相中的 H_2向催化剂表面扩散.

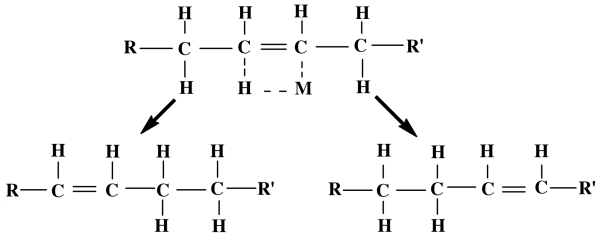
2. H_2吸附于催化剂表面：H_2中的电子转移到催化剂中金属原子的“d 带空穴”形成金属-氢活性中间体.

$$2M + H_2 \rightleftharpoons 2M\text{-}H$$

3. 油脂和氢在催化剂表面发生化学反应：油脂中 π 键与金属氢活性中间体配位，形成活化且不稳定的金属-π 配合物(氢化中间体). 随后，氢化中间体与氢原子结合完成双键加氢反应或失去一个氢原子形成新的双键.



4. 反应产物从催化剂表面脱附：金属-载体吸附氢的同时解吸下饱和了的烷烃. 中间体上碳碳之间 σ 键可以旋转形成反式异构体. 也可能发生双键位移：



这一机理能解释顺反异构和双键位移，但认为扩散是决定性因素.

半氢化机理：Hault 等[44]认为催化剂与油脂中不饱和分子和氢接触，氢原子和不饱和分子以活化态键合到催化剂表面，形成一种含 H、金属和双键的配合物，该配合物不稳定，发生分解后，H 原子与碳链结合，生成一种半氢化中间体. 半氢化步骤遵循 4 个不同途径：(1)半氢化中间体接受催化剂表面的一个氢原子，然后解吸使分子完全氢化；(2)若氢原子 H_a回到催化剂表面，原始分子被解吸；(3)若氢原子 H_b回到催化剂表面，则发生双键的顺-反异构；(4)若氢原子 H_c或 H_d回到催化剂表面，则发生双键的位置移动. 如图 7 所示.

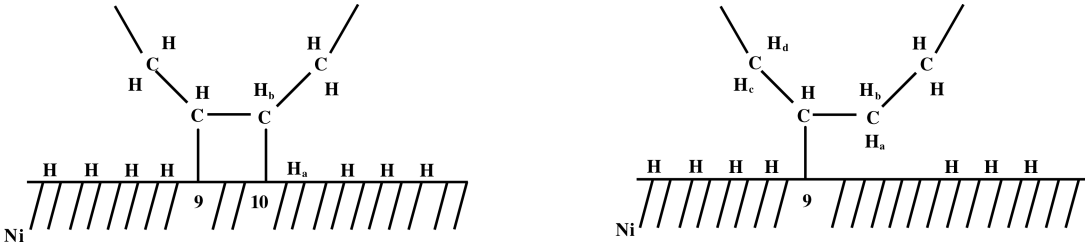


图 7 不饱和脂肪酸半氢化机理

Fig.7 Hydrogenation mechanism of unsaturated fatty acids[44]

Veldsink 等[45]结合了上述吸附模型，提出 σ-配合物和 π-配合物共存的机理，不饱和碳键在金属表面的吸附有 4 种形式(如图 8 所示). 通过 σ-配合物吸附，一个双键配位从 sp^2变为 sp^3，实现自由旋转，

很容易解释顺-反异构化的发生. 而通过 π-配合物吸附，即可发生顺-反异构化，也可以导致双键迁移.

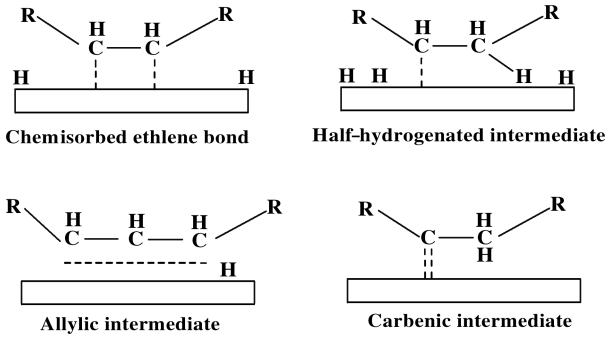


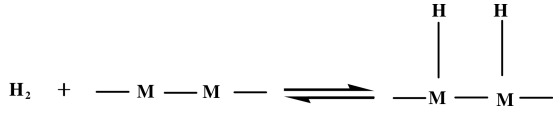
图 8 油脂中碳碳双键加氢形成的化学吸附表面中间体

Fig.8 Possible chemisorbed surface intermediates of the double bonds[45]

反应机理的推测手段之一是反应动力学的研究，这方面的研究结果可以较好地解释油脂选择加氢反应，例如艾宏韬等[46]提出了油脂氢化反应的动力学模型. 吸附在催化剂表面上的 H_2 被活化，被活化的氢可与甘三酯中的烯酸(酯)发生反应. 他们采取类似 Ridel-Langmuir 的方法，导出了油酯氢化动力学公式. 该动力学模型包含 5 个过程：

(1)氢气在油相中扩散.

(2)氢被催化剂表面的活性中心吸附并被活化.



(3)甘油三酯中的烯酸(酯)与被活化的氢发生加成反应，这一步为不可逆.

(4)当反应过程中缺少 H_2 时，催化剂活性中心也将吸附甘油三酯分子，形成吸附态的甘油三酯.

(5)步骤 4 的吸附态甘油三酯与步骤 2 的活化 H 也可能发生异构化反应. 产生位置异构体或几何异构体.

通过估计氢化速率常数以表征所研究催化剂的选择性是表征工业过程的常用方法，因此大豆油催化加氢反应的机理被认为是一系列连续的步骤：

$$C_{18:3} \xrightarrow{k_3} C_{18:2} \xrightarrow{k_2} C_{18:1} \xrightarrow{k_1} C_{18:0}$$

其中 $C_{18:3}$，$C_{18:2}$，$C_{18:1}$ 和 $C_{18:0}$ 分别为亚麻酸，亚油酸，油酸和硬脂酸，k_1，k_2 和 k_3 是相应的速率常数. 为了应用简单的一阶近似数学模型，忽略了所有几何和位置异构化过程. Jovanovic 等[4]通过改进拟合过程提出了以下的机理模型(图 9)，该模型包含 12 个速率常数，通过同时处理脂肪酸组成和反式异构体含量的动力学过程，获得了各个反应步骤的速率常数. 根据所获得的速率常数的值，在他们所研究的催化剂(NICAT-2000 催化剂)中，仅油酸进行强烈的异构化，而亚油酸在氢化期间具有特别缓慢的异构化阶段.

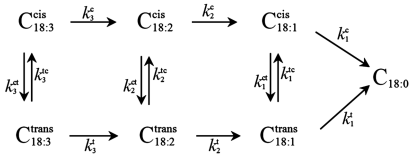


图 9 油脂加氢机理模型

Fig.9 Oil hydrogenation mechanism model[4]

该模型包含 12 个速率常数，通过同时处理脂肪酸组成和反式异构体含量的动力学过程，获得了各个反应步骤的速率常数. 根据所获得的速率常数的值，在他们所研究的催化剂(NICAT-2000 催化剂)中，仅油酸进行强烈的异构化，而亚油酸在氢化期间具有特别缓慢的异构化阶段.

3 油脂加氢新工艺

近年来，为降低甚至避免反式脂肪酸的生成，以新型催化材料的设计合成为基础，衍生出许多新型催化剂制备技术及油脂氢化工艺.

电催化用于油脂加氢可追溯到 20 世纪 90 年代，Yusem 等[47]研究发明了食用油低温电催化氢化工艺，该工艺无需外部供应加压的 H_2，而是通过电化学还原电解液中的水分子，在阴极活性雷尼镍粉表面上产生原子氢. 吸附的氢与油的甘油三酸酯反应形成氢化产物. An 等[48]采用了类似于 H_2/O_2 燃料电池中使用的固体聚合物电解质(SPE)反应器，水为氢源，在大豆、低芥酸菜子油和棉籽油以及脂肪酸和脂肪酸甲酯混合物的条件下，在恒定的施加电流密度 0.10 A/cm^2 和 50 至 80 ℃的温度下进行电化学氢化反应，产物中反式异构体的百分比远低于传统氢化工艺. Mondal 等[49]在温和的反应条件下使用相对很小浓度(0.7 mol/L)的甲酸钠和甲酸进行化学催化大豆油中的不饱和脂肪酸氢化，实现了高达 80%的反式脂肪酸还原. 近年来电化学催化材料得到突飞猛进的发展，用在油脂加氢方面也取得不错结果，例如 Zheng 等[50]使用超声辅助制备了羧酸功能化的碳纳米管负载 Pt 催化剂(Pt/

CNTs)，用作固体聚合物电解质反应器的阴极，进行大豆油加氢时，显示出优于 Pt/C 催化剂的性能，反式脂肪酸可低至 1.49%. Ding 等[51]合成了锚定在石墨烯纳米复合材料(Pt/Gr)上的铂纳米颗粒并用于大豆油的电化学加氢研究，实验发现在 SPE 反应器中使用 Pt/Gr 作为阴极催化剂得到的反式脂肪酸含量仅为 1.53%.

超临界油脂氢化是近些年开发的新工艺之一，油脂、氢气在超临界流体中可形成均相体系，使催化剂表面的氢原子浓度大幅度增加，从而加快氢化反应速率，抑制反式脂肪酸的生成[52-53]. King 等[54]利用超临界 CO_2 和氢气在死端反应器(dead-end)中进行大豆油氢化，发现超临界条件下大豆油发生非选择性氢化. Piqueras 等[55]将丙烷作为超临界(SC)溶剂，利用钾修饰和高温还原处理改性的 Pt/TiO_2 催化剂进行葵花籽油的加氢反应，明显降低了反式脂肪酸的含量. Wang 等[56]通过在超临界 CO_2 中填充 H_2 进行大豆油的电化学加氢，发现通过填充 H_2，降低了氢化大豆油的反式脂肪酸，仅为 3.32%. 与常压下氢化大豆油相比，氢化反应速度更快，氢化时间减少了 5 h. Lee 等[57]研究在无 H_2 的超临界甲醇中，Pd/Al_2O_3、Ni、Cu 作为催化剂进行酯交换和部分加氢一锅法合成用于生物精炼或生物柴油的油酸甲酯. 在一锅法反应中发现酯交换产生的甘油在甲醇等催化剂上分解，与甲醇一样可作为氢的供体. 超临界油脂氢化缩短了反应时间，降低了反式脂肪酸含量以减少对人体健康的危害，提高了氢气的利用率，其缺点是在超临界条件下，生产的危险性高[52,58].

Boldrini[59]对整体式催化剂用于油脂加氢工艺，进行了技术与经济评估. 在该整体式搅拌反应工艺(MSR)中，选用 $Pd/Al_2O_3/Al$ 为催化剂，由于催化剂被固定在搅拌反应器的轴上，因此，该工艺减少了催化剂过滤部分，且与传统的加氢工艺相比，避免了传质问题. 其工艺流程示意图如图 10 所示.

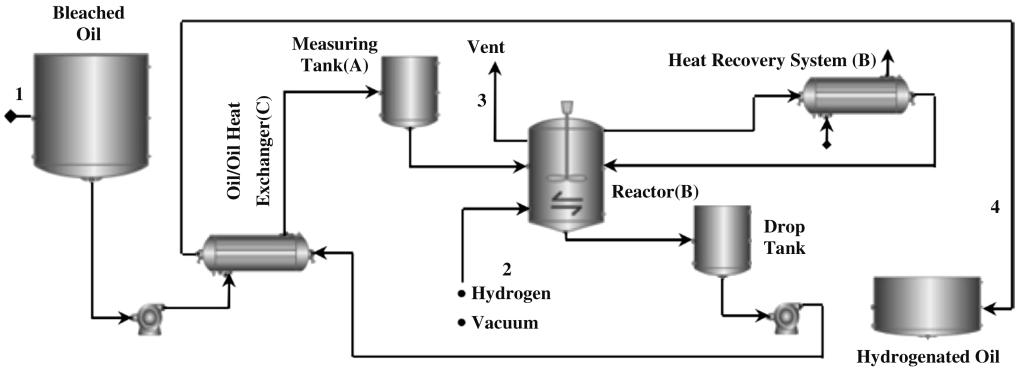


图 10 整体式搅拌加氢反应工艺

Fig.10 Vegetable oil hydrogenation process using a monolithic stirrer reactor[59]

以 100 t/d 的生产规模，采用 20 t 反应釜，通过各种条件对比，评估结果表明，这种新工艺比传统工艺更有利，显示出更高的净现值(NVP). 但由于该工艺利润受催化剂消耗影响极大，因此，下一步还需要考虑贵金属的回收，以增强整个过程的经济性.

4 结论与展望

油脂氢化在油脂工业中占有非常重要的地位，加氢催化剂的研究大多集中在提高活性或选择性方面. 尽管贵金属催化剂具有选择性好、反应条件温和等优势，但工业上仍然以过渡金属 Ni 基催化剂为主，目前发展至双元或多元催化剂体系. 加氢工艺的发展相对缓慢，近年来电催化、超临界等新工艺有一定进展，不过距工业应用还有差距. 随着氢化油反式脂肪酸问题的提出，近年来油脂加氢的选择性控制成为热点之一. 我们认为，未来在催化剂改进时，重点关注以下几个方面：(1)进一步开发过渡金属 Ni 为活性组分的多元催化剂体系，催化剂应具有高活性和长效性；(2)深入研究反应机理，从而指导催化剂设计，进一步降低或消除油脂氢化的反式脂肪酸副产物；(3)以提高油脂加氢技术的总体经济性为目标，加强加氢工艺的过程强化研究.

参考文献：

[1] Puri P S. Hydrogenation of oils and fats[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1980, **57**(11): A850-A854.

[2] Belkacemi K, Boulmerka A, Arul J, *et al.* Hydrogenation of vegetable oilswith minimum trans and saturated fatty acid formation over a new generation of Pd-catalyst[J]. *Top Catal*, 2006, **37**(2): 113-120.

[3] Choo H P, Liew K Y, Liu H, *et al.* Activity and selectivity of noble metal colloids for the hydrogenation of polyunsaturated soybean oil[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, **191**(1): 113-121.

[4] Jovanovic D, Cupic Ž, Stankovic M, *et al.* The influence of the isomerization reactions on the soybean oil hydrogenation process[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2000, **159**(2): 353-357.

[5] Ramírez E, Mayorga M J, Cuevas D, *et al.* Fatty oil hydrogenation in supercritical solvents: Process design and safety issues[J]. *J Supercrit Fluids*, 2011, **57**(2): 143-154.

[6] Wang Fei(王 霏), Xu Jun-ming(徐俊明), Jiang Jian-chun(蒋剑春), *et al.* Advances in catalysts applied to bio-diesel production from oil hydrotreatment(油脂加氢制备生物柴油用催化剂的研究进展)[J]. *Mater Rep*(材料导报), 2018, **32**(5): 765-771.

[7] Chen Hui(陈 慧), Liang Bao-chen(梁宝臣), Wang Zu-guan(王祖鹓). Studyon production of biodiesel by waste oil catalytic transformation(废油脂催化转化制取生物柴油的研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2006, **20**(3): 276-277.

[8] Nohair B, Especel C, Lafaye G, *et al.* Palladium supported catalysts for the selective hydrogenation of sunflower oil[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, **229**(1/2): 117-126.

[9] Simakova I L, Simakova O A, Romanenko A V, *et al.* Hydrogenation of vegetable oils over Pd on nanocomposite carbon catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **47**(19): 7219-7225.

[10] Fernández M B, Tonetto G M, Damiani D E, *et al.* Hydrogenation of sunflower oil over different palladium supported catalysts: Activity and selectivity[J]. *Chem Eng J*, 2009, **155**(3): 941-949.

[11] An P, Paulussen S, Turner S, *et al.* Selectivity in sorption and hydrogenation of methyl oleate and elaidate on MFI zeolites[J]. *J Catal*, 2010, **270**(1): 172-184.

[12] Mcardle S, Girish S, Leahy J J, *et al.* Selective hydrogenation of sunflower oil over noble metal catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, **351**: 179-187.

[13] Ali A, Li B, Luy, *et al.* Highly selective and low-temperature hydrothermal conversion of natural oils to fatty alcohols[J]. *Green Chem*, 2019, **21**: 3059-3064.

[14] Kaika N, Panopoulou C, Anagnostopoulou E, *et al.* Novel full hydrogenation reaction of methyl esters of palm kernel and sunflower oils into methyl stearate catalyzed by rhodium, ruthenium and nickel complexes of bidentate hexasulfonated *o*-phenylendiphosphite ligands[J]. *Catal Lett*, 2019, **149**(2): 580-590.

[15] Fan En-rong(范恩荣). New catalyst for hydrogenation of vegetable oils(植物油脂氢化新的催化剂)[J]. *Chin Oil Fats*(中国油脂), 1997, **22**(2): 23-25.

[16] Yang Xi(杨 希), Chen Yi(陈 奕), Nie Shao-ping(聂少平), *et al.* The catalytic hydrogenation of soybean oil over the noble metal platinum supported catalyst(负载型贵金属铂催化剂催化氢化大豆油的性能研究)[J]. *J Chin Cereal Oil Ass*(中国粮油学报), 2014, **29**(5): 58-64.

[17] Qiu Yan-ming(丘彦明), Xu Xian-lun(徐贤伦), Liu Shu-wen(刘淑文). Present situationand tendencyon vegetable oil hydrogenation by catalysis(国内外植物油脂催化加氢研究现状及发展趋势)[J]. *Chin Oil Fats*(中国油脂), 2002, **27**(3): 39-42.

[18] Choe E, Min D B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation[J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2006, **5**(4): 169-186.

[19] Pinto F, Martins S, Gonçalves M, *et al.* Hydrogenation of rapeseed oil for production of liquid bio-chemicals[J]. *Appl Energ*, 2013, **102**: 272-282.

[20] Cepeda E A, Iriarte-Velasco U, Calvo B, *et al.* Hydrogenation of sunflower oil over M/SiO_2 and M/Al_2O_3 (M = Ni, Pd, Pt, Co, Cu) catalysts[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2016, **93**(5): 731-741.

[21] Sun Li-mei(孙丽美), Yu Hai(于 海), Wong Hui(翁慧), *et al.* Research progress of nickel catalysts for catalytic hydrogenation of fats and oils(镍基油脂加氢催化剂研究进展)[J]. *J Inner Mongolia Univ Nationalit*(*Nat Sci*)(内蒙古民族大学学报(自然科学版)), 2011, **26**(5): 512-514.

[22] Chu Y H, Lin L H. An evaluation of commercial nickel catalysts during hydrogenation of soybean oil[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1991, **68**(9): 680-683.

[23] Lin Zhi-feng(林志峰), Hu Ri-ming(胡日茗), Zhou Xiao-long(周晓龙). Research progress of Ni-basedcatalysts(镍基催化剂的研究进展)[J]. *J Chem Ind Eng*(化工学报), 2017, **68** (s1): 26-36.

[24] Jiang Zhi-dong(江志东), Chen Rui-fang(陈瑞芳). Raney-Ni catalyst(雷尼镍催化剂)[J]. *Chem Ind Eng*(化学工业与工程), 1997, **14**(2): 23-32.

[25] Xiong Gui-zhi(熊贵志), Song ying-quan(宋影泉).

Study of the preparation of CIM -6 Ni catalyst for oil hydrogenation(CIM—6 单元镍油脂氢化催化剂的研制)[J]. *Fine Chem*(精细化工), 2000, **17**(06): 349-351.

[26] Liu Shou-chang(刘寿长), Liu Pu(刘 蒲), Wang Hai-rong(王海荣), *et al.* Study on some highly active Ni catalysts for hydrogenation of carbon-carbon double bond in food oils(油脂碳碳双键加氢高活性镍催化剂的研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2000, **14**(3): 209-213.

[27] Zhu Hong-jie(祝洪杰), Han Jin-yong(韩金勇), An Li-dun(安立敦). Study on operation condition of YDHC-10 catalyst used for hydrogenation of unsaturated fattyacid of vegetable oil(YDHC-10 催化剂用于不饱和植物油脂肪酸氢化工艺条件的研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2003, **17**(5): 337-341.

[28] He Hong-jun(贺红军), Guo Qing-hua(郭清华), Zhu Hong-jie(祝洪杰), *et al.* Preparation of highly active catalysts for nonselectivehydrogenation of oils and fats(高活性非选择性油脂加氢催化剂的制备)[J]. *Yantai Teachers Univ J*(*Nat Sci Ed*)(烟台师范学院学报(自然科学版)), 2003, **19**(2): 111-115.

[29] Wong F H, Tiong T J, Leong L K, *et al.* Effects of ZnO on characteristics and selectivity of coprecipitated Ni/ZnO/Al_2O_3 catalysts for partial hydrogenation of sunflower oil[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, **57**(9): 3163-3174.

[30] Mc Ardle S, Leahy J J, Curtin T, *et al.* Hydrogenation of sunflower oil over Pt-Ni bimetallic supported catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity[J]. *Appl Catal A*: *General*, 2014, **474**: 78-86.

[31] Zhao Y, Ren Y, Zhang R C, *et al.* Preparation of hydrogenated soybean oil of high oleic oil with supported catalysts[J]. *Food Biosci*, 2018, **22**: 91-98.

[32] Du J, Zou D, Zhao Y, *et al.* Preparation and characterization of Ni-Ag_x/SBA-15 and its catalytic properties on the hydrogenation of soybean oil[J]. *J Food Process Eng*, 2018, **41**(8): e12926.

[33] Wang L Q, Wang W H, Wang Y Q, *et al.* Structural characteristics of a Ni-Ag magnetic catalyst and its properties in soybean oil hydrogenation[J]. *Food Bioprod Process*, 2018, **109**: 139-147.

[34] Kochetkova D, Blažek J, Šimácek P, *et al.* Influence of rapeseed oil hydrotreating on hydrogenation activity of Co-Mo catalyst[J]. *Fuel Process Technol*, 2016, **142**: 319-325.

[35] Xu San-kui(徐三魁), Liu Shou-chang(刘寿长). Study on hydrogenation catalyst Cu-Zn-Zr of edible oil(新型油脂加氢催化剂 Cu-Zn-Zr 的研究)[J]. *Chin Oil Fats*(中国油脂), 2006, **31**(8): 60-62.

[36] Ju Jiang-yue(鞠江月), Wang Ya-ming(王亚明), Jiang Li-hong(蒋丽红), *et al.* Research progress in nickel-based amorphous alloy catalysts(镍系非晶态合金催化剂的研究进展)[J]. *Chemistry*(*HuaxueTongbao*)(化学通报), 2016, **79**(2): 123-128.

[37] Li T, Zhang W, Lee R Z, *et al.* Nickel-boron alloy catalysts reduce the formation of trans fatty acids in hydrogenated soybean oil[J]. *Food Chem*, 2009, **114**(2): 447-452.

[38] Guo Yan-hong(郭延红). Catalytic performance of supported amorphous Ni-B/SiO_2 alloy catalystfor oil hydrogenation(负载型非晶态 Ni-B/SiO_2合金催化剂对油脂加氢催化剂性能的研究)[J]. *J Henan Univ Technol*(*Nat Sci Ed*)(河南工业大学学报(自然科学版)), 2006, **27**(1): 54-55.

[39] Qin Zhen-ping(秦振平), Guo Hong-xia(郭红霞), Fan Shi-ke(樊世科), *et al.* Catalytic activity of ultrafine amorphous Ni-B alloy catalyst for oil hydrogenation(Ni-B 超细非晶态合金催化剂的油脂氢化活性研究)[J]. *Chin Oil Fats*(中国油脂), 2003, **28**(10): 52-54.

[40] Wang Qing-long(王清龙), Cheng Yong-jian(程永建), Shi Wei-guo(施卫国), *et al.* Ni-P/SiO_2 amorphous alloy: A new catalyst for hydrogenation of oil(非晶态合金 Ni-P/SiO_2催化剂在油脂加氢中的研究)[J]. *J Chin Cereal Oil Ass*(中国粮油学报), 2007, **22**(6): 100-103.

[41] Chen Ling-xia(陈凌霞), Liu Shou-chang(刘寿长). New catalyst of Ni-B/SiO_2 amorphous alloy for hydrogenation of oil(新型油脂加氢催化剂 Ni—B/SiO_2非晶态合金的研究)[J]. *Chin Oil Fats*(中国油脂), 2003, **28**(8): 66-68.

[42] Li Dong-sheng(李东升), Qin Zhen-ping(秦振平), Tang Long(唐 龙), *et al.* High activity ultrafine amorphous Co-B catalyst for thehydrogenation of soybean oil(用于大豆油加氢的 Co—B 超细非晶催化剂)[J]. *J Yanan Univ*(*Nat Sci Ed*)(延安大学学报(自然科学版)), 2002, **21**(1): 47-49.

[43] Liu Duo-min(刘多敏). Progress in selective hydrogenation of oils and fats(油脂选择性氢化的进展)[J]. *Chemistry*(*HuaxueTongbao*)(化学通报), 1986, **1986**(4): 12-19.

[44] Hault E D D, Demoulin A. Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty materials[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1984, **61**(2): 195-200.

[45] Veldsink J W, Bouma M J, Schöön N H, *et al.* Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils: a literature review[J]. *Catal Rev*, 1997, **39**(3): 253-318.

[46] Ai Hong-tao(艾宏韬), Huang Dao-hui(黄道惠), Zhang Yu-jun(张玉军), *et al.* A kinetic model of the hydrogenation of oil and fat(油脂氢化的动力学模型)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 1992, **8**(6): 71-76.

[47] Yusem G J, Pintauro P N. The electrocatalytic hydrogenation of soybean oil[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1992, **69**(5): 399-404.

[48] An W, Hong J K, Pintauro P N, *et al.* The electrochemical hydrogenation of edible oils in a solid polymer electrolyte reactor. I. Reactor design and operation[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1998, **75**(8): 917-925.

[49] Mondal K, Lalvani S. Low temperature soybean oil hydrogenation by an electrochemical process[J]. *J Food Eng*, 2008, **84**(4): 526-533.

[50] Zheng H, Ding Y, Xu H, *et al.* Preparation of the Pt/CNTs catalyst and its application to the fabrication of hydrogenated soybean oil containing a low content of trans fatty acids using the solid polymer electrolyte reactor[J]. *J Nanosci Nanotechno*, 2018, **18**(8): 5566-5574.

[51] Ding Y, Zheng H, Cheng J, *et al.* Platinum supported on reduced graphene oxide as a catalyst for the electrochemical hydrogenation of soybean oils[J]. *Sol State Sci*, 2019, **92**: 46-52.

[52] Yang Wu-lin(杨武林), Gu Ke-ren(谷克仁). Research progress on hydrogenation of fats and oils in supercritical fluids(超临界条件下油脂氢化研究进展)[J]. *Cereals & Oils*(粮食与油脂), 2010, **174**(10): 1-3.

[53] HarkV D, Sander, HÄRRÖD, *et al.* Hydrogenation of oleochemicals at supercritical single-phase conditions: Influence of hydrogen and substrate concentrations on the process[J]. *Appl Catal A: General*, 2001, **210**(1): 207-215.

[54] King J W, Holliday R L, List G R, *et al.* Hydrogenation of vegetable oils using mixtures of supercritical carbon dioxide and hydrogen[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2001, **78**(2): 107-113.

[55] Piqueras C M, Tonetto G, Bottini S, *et al.* Sunflower oil hydrogenation on Pt catalysts: Comparison between conventional process and homogeneous phase operation using supercritical propane[J]. *Catal Today*, 2007, **133/135**: 836-841.

[56] Wang T, Geng H, Yu C, *et al.* Electrochemical hydrogenation of soybean oil by filling H_2 in supercritical CO_2[J]. *J Food Process Pres*, 2019, **43**(7): e13992.

[57] Lee H S, Seo H, Kim D, *et al.* One-pot supercritical transesterification and partial hydrogenation of soybean oil in the presence of Pd/Al_2O_3 or Cu or Ni catalyst without H_2[J]. *J Supercrit Fluids*, 2020, **156**: 104683.

[58] Seki T, Grunwaldt J D, Baiker A. Heterogeneous catalytic hydrogenation in supercritical fluids: Potential and limitations[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **47**(14): 4561-4585.

[59] Boldrini D E. Monolithic stirrer reactor for vegetable oil hydrogenation: A technical and economic assessment[J]. *Chem Eng Process-Process Intensif*, 2018, **132**: 229-240.

Research Progress of Vegetable Oil Hydrogenation Catalyst

GU Ting-ting[1,2], SONG Huan-ling[1*], CHOU Ling-jun[1,3*]

(1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou* 730000, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*;
3. *Suzhou Research Institute of LICP, Chinese Academy of Sciences, Suzhou* 215123, *China*)

Abstract: The hydrogenation of vegetable oil can increase the oxidation stability and shelf life of hydrogenated oils, which is a common industrial method to change the chemical and physical properties of oil. Meanwhile, it is an important catalytic process in oils and fats industry. In this article, from the aspects of catalyst types and hydrogenation reaction mechanism, the research progress of vegetable oil hydrogenation catalysts are reviewed, and the new hydrogenation catalysts and processes are summarized. At the end, some insights of the hydrogenation catalyst improving and the development of the process are suggested.

Key words: catalyst; vegetable oil; hydrogenation; hydrogenated oil