

DOI:10.3969/j.issn.1000-1298.2010.07.028

氢化大豆卵磷脂 Pd/C 催化剂制备工艺优化*

宋 兰 张 敏

(东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030)

【摘要】 应用浸渍法制备 Pd/C 催化剂,以大豆卵磷脂氢化反应前后碘值的变化作为指标,考察了制备条件对 Pd/C 活性的影响,并借助透射电镜的表征手段分析催化剂的形貌变化。结果表明,制备大豆卵磷脂氢化 Pd/C 催化剂的优化工艺为:原料炭经 10% 硝酸预处理后,在 40℃ 的 3.5 mg/mL H_2PdCl_4 溶液中浸渍 2 h,在 30% 甲醛、还原温度 80℃、pH 值 1~2 的条件下还原 5 h,并经 80℃ 真空干燥获得成品。催化剂 Pd 粒径为 7.8 nm,制备的催化剂可使大豆卵磷脂氢化后碘值下降到 18.6 gI/(100 g)。在制备过程中前浸体溶液 pH 值对催化剂活性的影响很大。Pd 粒径较小时,催化剂活性更强。

关键词: 大豆卵磷脂 氢化 Pd/C 催化剂 制备

中图分类号: TS201.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)07-0132-04

Preparation Process Optimization of Pd/C Catalysts for Hydrogenation Soy Lecithin

Song Lan Zhang Min

(Food College, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract

Pd/C catalysts was prepared by impregnation and the variation of soy lecithin's iodine value after hydrogenation was studied. The characterization of catalysts was analyzed by using microspectroscopy (TEM). The results showed the optimum preparation condition was as follows: when carbon was pretreated with 10% HNO_3 solution, impregnated 2 h in 3.5 mg/mL H_2PdCl_4 solution at 40℃, then reduced 5 h in 30% formaldehyde solution at 80℃, solution pH value 1~2, Pd/C catalysts were dried in 80℃ vacuum condition. The Pd particles size was 7.8 nm. After Pd/C catalysts hydrogenated, soy lecithin's iodine was down to 18.6 gI/(100 g). The results showed solution pH value effected catalysts activity largely. The smaller Pd particles size was, the stronger catalyst activity was.

Key words Soy lecithin, Hydrogenation, Pd/C catalysts, Preparation

引言

贵金属催化剂因其活性强、反应条件较温和的优势而逐渐受到重视。Auer E^[1]等研究表明含氧基团能够作为高分散度金属微晶的成核中心,而且可以稳定金属微晶从而提高催化剂的抗烧结性。浸渍法^[2]是工业上生产催化剂常用的方法,是活性基以盐溶液形态浸渍到多孔载体上并渗透到内表面,经

过还原而形成高效催化剂的一种制备方法。此方法的优点是浸渍的各组分主要分布在载体表面,利用率高,用量少,成本低。目前氢化反应常用的 Pd/C 催化剂,就是将贵金属 Pd 负载于活性炭上以提高贵金属催化剂的分散性;活性炭经预处理,其结构得到改善,灰分降低,强度和亲水性提高,为 Pd 的负载提供必要条件。

大豆卵磷脂是天然的表面活性剂,其营养活性

收稿日期: 2009-09-04 修回日期: 2009-12-09

* “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAD05A08)

作者简介: 宋兰, 硕士生, 主要从事农产品加工与贮藏研究, E-mail: songlan555@163.com

通讯作者: 张敏, 教授, 主要从事农产品加工与贮藏研究, E-mail: xzm7777@sina.com

和功能性已受到广泛关注^[3]。天然卵磷脂因其不稳定性、亲水亲油平衡值低,在生产应用上受到一定的限制。氢化改性是磷脂的改性方式之一,改性后的磷脂稳定性、亲水性、乳化性、渗透性、润湿性、分散性比天然卵磷脂优异,同时氢化还具有脱色、脱味的效果,适于长期封存。

在前期研究工作中,已筛选出 Pd/C 催化剂是最适合的氢化大豆卵磷脂催化剂,并获得了最佳氢化条件^[4]。本文利用浸渍法自制氢化大豆磷脂 Pd/C 催化剂,探讨制备条件对大豆卵磷脂氢化催化剂活性的影响,确定最佳催化剂制备工艺参数,并借助透射电镜对 Pd/C 催化剂的性能进行表征。

1 试验仪器与方法

1.1 主要试剂与仪器

PdCl₂ (棕色粉末), 国药集团化学试剂有限公司; 活性炭 (比表面积约 2 000 m²/g), 鑫森化学工业有限公司; 氢气 (纯度在 99.9% 以上), 黎明气体集团有限公司; PHS-2C 型精密酸度计, 上海伟业仪器厂; LP6-12-200 型反应釜, 大连理工安全装备有限公司; DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器, 郑州予华仪器有限公司; XMTD-2MA 型电热恒温水浴锅, 天津泰斯特仪器有限公司; 101 型电热鼓风干燥箱, 东联电子技术开发有限公司; R206 型旋转蒸发仪, 上海申生科技有限公司; H-9500 型透射电镜, 飞利浦公司。

1.2 载体预处理

将 20 g 原料炭在 80℃ 下 400 mL 硝酸水溶液 (硝酸质量分数分别为 0、2.5%、5.0%、7.5%、10.0%、20.0%) 中回流 8 h, 滤去酸液后, 用去离子水洗涤, 直至 pH 值不变, 置于真空干燥箱 110℃ 干燥, 得到预处理过的活性炭样品。

1.3 催化剂的制备工艺

取一定质量浓度 (2.5、3.5、4.5 mg/mL) H₂PdCl₄ 溶液, 称取活性炭 0.5 g, 与所配制的 H₂PdCl₄ 混合成炭浆, 放置于水浴锅内搅拌, 在一定温度 (40、50、60、70℃) 下浸渍一段时间 (1、2、3、4 h)。浸渍后加入 20 mL 一定质量分数 (20%、30%、40%) 的甲醛, 放置于水浴锅内搅拌在一定温度 (60、70、80、90℃) 下还原一定时间 (3、5、7 h)。反应完成取出干燥。

1.4 催化剂活性评价

称取 2.00 g 大豆卵磷脂和 0.1 g 制备好的 Pd/C 催化剂, 加入容量为 100 mL 不锈钢反应釜中, 加入 20 mL 无水乙醇溶剂, 使其溶解。密封反应釜, 通入 H₂ 置换空气 3~4 次后再通入至 1.5 MPa 压

力。在集热式恒温加热磁力搅拌器中 60℃ 恒温反应 3 h。反应结束后, 将产物与催化剂分离, 经旋转蒸发仪脱除溶剂后得到氢化卵磷脂产品, 测产品碘值。

1.5 检测方法

1.5.1 卵磷脂碘值测定

采用碘汞溶液法-氯化碘乙醇溶液法^[5]进行测定, 取 3 次样测平均值。

1.5.2 活性炭官能基团检测

采用文献[6]的方法进行测定, 利用 SPSS 16.0 软件进行分析, 并进行 Duncan 多重比较, 所得的结果以平均值 ± 标准差表示。

1.5.3 零点电荷的测定 (PZC 值)

采用文献[7]的方法进行测定。

1.5.4 透射电镜 (TEM) 表征

取少量样品放入玛瑙研钵, 滴加少许无水乙醇研磨。用超声波振荡 10 min, 取少量滴加到铜网上。待溶剂蒸发后开始测样。样品利用透射电镜在加速电压 200 kV 放大 30 万倍的条件下观察并用计算机采集图像。在图像中观察 Pd 粒子形貌, 每个样品选取 100 个 Pd 粒子利用 Excel 2003 软件做直方图和正态分布图进行数据统计。

2 试验结果与分析

2.1 载体预处理工艺

表 1 是不同质量分数的硝酸溶液处理活性炭, 其表面基团的分布情况。硝酸处理主要是改变活性炭的结构, 通过改变活性炭的含氧基团, 在一定程度上改变了载体与前浸体溶液的关系。一般含氧基团的种类和数量决定着活性炭表面的性质。由表中可知硝酸处理对活性炭表面基团的影响差异显著 ($P < 0.05$)。活性炭表面基团和离子的共同作用决定了它的等电点, 这影响着金属前驱体溶液在活性炭上的分布。结果表明, 硝酸质量分数越大, 酸性基团越多, 碱性基团越少。在酸性基团中, 以羧基量占多数, 有助于 Pd 还原。

本文考察不同硝酸处理的催化剂活性变化情况, 依据大豆卵磷脂氢化反应后碘值变化来判断催化剂活性的大小。发现使用 10.0% 的硝酸处理的活性炭制备的催化剂催化活性最佳 ($P < 0.05$), 因此确定制备催化剂中活性炭的硝酸处理为 10.0%。10.0% 硝酸处理后的总酸含量都高于 2.5%、5.0%、7.5% 的硝酸处理。而经 20.0% 硝酸处理后所制备的催化剂并未表现出更强的催化性能, 可能是因硝酸质量分数过大, 活性炭微孔结构遭到破坏所致。

表1 不同质量分数硝酸处理活性炭的表面基团含量

Tab.1 Surface group of carbon pretreated with different HNO₃ solution concentrations

mmol/g

硝酸质量分数/%	基团				
	羧基	酚羟基	内酯基	总酸	总碱
0	0.54 ± 0.05	0.41 ± 0.04 ^a	0.18 ± 0.02 ^a	1.13 ± 0.04	0.86 ± 0.05
2.5	0.63 ± 0.0 ^b	0.40 ± 0.04 ^c	0.21 ± 0.01 ^b	1.24 ± 0.03	0.75 ± 0.04 ^a
5.0	0.73 ± 0.08 ^a	0.49 ± 0.05 ^b	0.24 ± 0.02 ^A	1.46 ± 0.05 ^a	0.67 ± 0.06 ^b
7.5	0.84 ± 0.11 ^B	0.54 ± 0.03 ^D	0.19 ± 0.03 ^C	1.57 ± 0.05 ^A	0.59 ± 0.03 ^A
10.0	0.98 ± 0.10 ^A	0.46 ± 0.02 ^A	0.27 ± 0.01 ^B	1.71 ± 0.08 ^B	0.52 ± 0.03 ^B
20.0	1.10 ± 0.07 ^C	0.61 ± 0.05 ^B	0.28 ± 0.02 ^D	1.99 ± 0.08 ^c	0.41 ± 0.04 ^c

注:不同小写字母表示差异显著,不同大写字母表示差异极显著。

2.2 浸渍工艺的影响

本文考察了 H₂PdCl₄ 溶液质量浓度对催化活性的影响,当溶液质量浓度为 3.5 mg/mL 时,催化剂活性最强 ($P < 0.05$)。H₂PdCl₄ 溶液质量浓度影响着前浸体溶液在活性炭毛细孔的渗透性,溶液浓度过低,会影响活性物质的质量;浓度过高,会造成浓度差,从而影响到 Pd 在活性炭上的分布。本试验条件下,在 H₂PdCl₄ 溶液达 3.5 mg/mL 时,恰好处于最佳平衡状态。

本文考察了浸渍时间对催化剂活性的影响,当浸渍时间为 1 h 时,催化剂催化效果不理想,到 2 h 时氢化效果较好 ($P < 0.05$)。浸渍过程的实质是活性炭对前浸体溶液的一个吸附过程。随着时间的增加,所检测大豆卵磷脂的碘值并没有太大的变化,这说明浸渍时间在 2 h 时,活性炭的吸附量接近于饱和,为此把浸渍时间控制在 2 h。

本文考察了浸渍温度对催化活性的影响。浸渍温度在 40℃ 时所检测的氢化大豆卵磷脂碘值最小。活性炭本身孔隙非常发达,前浸体溶液通过分子扩散运动分布在活性炭的孔内。温度对吸附速度和吸附量都有一定的影响。温度越高,分子运动就越快,这样,活性炭对前浸体溶液的吸附就越快。但是温度过高,吸附过快,就会导致活性炭对前浸体溶液的吸附不均匀,从而影响到 Pd 粒子在活性炭上整个分布情况。因此浸渍温度选择 40℃ ($P < 0.05$)。

2.3 还原工艺的影响

本文考察了甲醛质量分数对催化活性的影响,从所考察的甲醛 3 个质量分数来看,在 30% 时所制备的催化剂活性最佳 ($P < 0.05$)。活性炭含氧官能团的主要成分——羧基电离所生成的羟基与甲醛还原中生成的 H⁺ 可以发生中和反应,并加速反应的进行,使 Pd 更均匀地分散负载在活性炭上。通过检测磷脂氢化反应后碘值的变化可知,当选择甲醛为 30% 时, Pd 的负载效果最佳。

图 1 是还原时间分别为 3、5 和 7 h 时,在不同还原温度条件下制备的催化剂活性变化情况。可以看出,还原温度高,催化剂的活性强。一般而言,还原温度比浸渍温度要高些。温度越高,所制备出来的催化剂活性越强。通过比较可以看出,80℃ 和 90℃ 两个条件对碘值的影响并未有多大差别。所以还原温度选择为 80℃ ($P < 0.05$)。另外,还原时间要适当的长些,以保证 Pd 被充分还原,但是时间超过 5 h 后,对催化剂的活性影响不大,所以还原时间选择为 5 h ($P < 0.05$)。

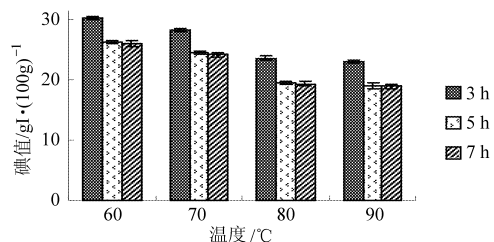


图1 还原温度和还原时间对催化剂活性的影响

Fig.1 Effects of reduction temperature and time on catalysts activity

表 2 是 pH 值对催化活性的影响情况。1~4 号催化剂为不同 pH 值条件下制备的 Pd/C,表中数据表明,调控 pH 值增大到 3~4 和 5~6 时,催化剂的氢化效果不如 pH 值为 1~2 时。把 pH 值调到小于 1 时,碘值略为增大。

表2 pH 值对催化剂活性的影响

Tab.2 Effects of solution pH value to catalysts activity

催化剂序号	pH 值	碘值/gI · (100 g) ⁻¹	Pd 粒径/nm
1	<1	30.2	12.7
2	1~2	19.5	9.8
3	3~4	36.9	15.4
4	5~6	43.4	20.5

当前浸体溶液 pH 值较低时 ($P < 0.05$), Pd²⁺ 以 [PdCl₄]²⁻ 形式的络合离子存在^[8]。当 pH 值升高

到一定值后, Pd^{2+} 变为 $[\text{Pd}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 型络合结构。这可能是因为 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 分子结构更小, 能更好被活性炭吸附。依据酸性基理, 前浸体溶液 pH 值小于 PZC 值时有利于 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 在载体表面上的吸附。经测定, 10.0% 硝酸处理的活性炭 PZC 值为 3.0。试验结果表明, 溶液 pH 值比 PZC 值小时, 活性炭具有更好的吸附效果。

在试验过程中发现 pH 值的变化对催化剂效果

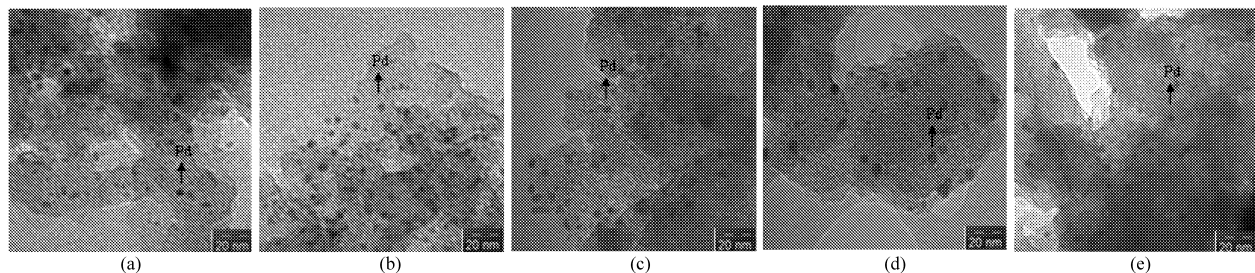


图 2 Pd/C 催化剂的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of the Pd/C catalysts

(a) 1 号催化剂 (b) 2 号催化剂 (c) 3 号催化剂 (d) 4 号催化剂 (e) 5 号催化剂

2.4 干燥方式对催化活性的影响

表 3 是不同干燥方式对催化剂活性的影响。通过几种干燥方式比较, 发现真空干燥可获得较高的催化剂活性。一般干燥前期制备过程会使微孔内部的水分多于表面层, 形成内部高、外部低的含水梯度, 即空隙内部水分应沿着内表面微孔及大孔由内向外以液体及蒸汽的形式外移逸出。但干燥时被干燥的孔隙物质还具有温度梯度, 即外高内低的梯度, 迫使水分由外向内移动, 于是在孔隙的某处呈现水分移动缓慢区域, 使孔隙物质在干燥时不能均衡进行^[9]。

表 3 干燥方式对催化剂活性的影响

Tab. 3 Effects of dry methods to catalysts activity

干燥方式	碘值/ $\text{gI} \cdot (100 \text{g})^{-1}$
常温	20.6
干燥箱干燥(100℃)	18.7
真空干燥(80℃)	16.5

试验中还发现, 干燥温度过高, 浸渍在粒状载体内部表面溶液的水分产生瞬时蒸汽分压过大现象, 来不及扩散到载体表面就蒸发, 会使粒子产生龟裂; 干燥温度过低, 催化组分微粒内外表面会产生浓度梯度, 甚至会阻塞微孔, 从而影响催化反应时气体的有效扩散。

2.5 验证试验

对优化条件即在预处理硝酸质量分数 10%、

影响很大, 对表 2 催化剂的 4 个样品进行透射电镜表征。图 2 为 Pd/C 催化剂放大 30 万倍的 TEM 照片, 通过比较可以看出 Pd 在活性炭上的负载情况直接决定着催化剂的活性。1 号催化剂分散性较差, 而 3 号、4 号催化剂 Pd 颗粒却比 2 号的更大, 计算的 Pd 粒径大小如表 2 所示。2 号催化剂活性最强, 而 Pd 粒径最小, 为 9.8 nm。可见催化剂活性强弱与 Pd 粒径大小之间存在一定的关系。

H_2PdCl_4 溶液质量浓度为 3.5 mg/mL、浸渍温度和时间分别为 40℃ 和 2 h、甲醛质量分数为 30%、还原温度和时间分别为 80℃ 和 5 h、pH 值范围 1~2, 干燥方式为 80℃ 真空干燥的条件下制备的催化剂 Pd/C 进行验证试验。大豆卵磷脂氢化后, 其碘值下降为 18.6 gI/(100 g), 说明所制备的催化剂有较高的催化活性。催化剂的 TEM 照片如图 2e 所示, Pd 在活性炭上分散度好, 颗粒也较均匀, 测得的 Pd 粒径为 7.8 nm。

3 结论

(1) 通过试验得到制备大豆卵磷脂氢化 Pd/C 催化剂的优化条件为: 预处理硝酸 10%、 H_2PdCl_4 溶液质量浓度为 3.5 mg/mL、浸渍温度和时间分别为 40℃ 和 2 h、甲醛质量分数为 30%、还原温度和时间分别为 80℃ 和 5 h、pH 值范围 1~2, 干燥方式为 80℃ 真空干燥。优化条件下制备的催化剂使大豆卵磷脂氢化后碘值下降为 18.6 gI/(100 g), 催化剂 Pd 粒径为 7.8 nm。

(2) 在制备过程中, 前浸体溶液 pH 值对催化剂活性的影响很大, 在酸性条件下制备为宜。催化剂活性强弱与 Pd 粒径大小之间存在一定的关系, 即 Pd 粒径越小, 催化剂活性越高。

参 考 文 献

- 1 Auer E, Freund A, Pietsch J, et al. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 173(2): 259~271.

- Geng Xiangyu, Li Yanming, Miao Yubin, et al. Development of variable rate fertilizer applicator based on GPRS [J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(11):164~167. (in Chinese)
- 8 陈立平, 黄文倩, 孟志军, 等. 基于 CAN 总线的变量施肥控制器设计[J]. 农业机械学报, 2008, 39(8):101~105.
Chen Liping, Huang Wenqian, Meng Zhijun, et al. Design of variable rate fertilization controller based on CAN bus [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(8):101~105. (in Chinese)
- 9 孟志军, 赵春江, 刘卉. 基于处方图的变量施肥作业系统设计与实现[J]. 江苏大学学报:自然科学版, 2009, 30(4):338~342.
Meng Zhijun, Zhao Chunjiang, Liu Hui. Development and performance assessment of map-based variable rate granule application system [J]. Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition, 2009, 30(4):338~342. (in Chinese)
- 10 邵利敏, 王秀, 牛晓颖, 等. 基于 PLC 的变量施肥控制系统设计与试验[J]. 农业机械学报, 2007, 38(11):84~87.
Shao Limin, Wang Xiu, Niu Xiaoying, et al. Design and experiment on PLC control system of variable rate fertilize [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(11):84~87. (in Chinese)
- 11 张书慧, 马成林, 杜巧玲, 等. 精确农业自动变量施肥机控制系统设计与实现[J]. 农业工程学报, 2004, 20(1):113~116.
Zhang Shuhui, Ma Chenglin, Du Qiaoling, et al. Design of control system of variable rate fertilizer applicator in precision agriculture [J]. Transactions of the CSAE, 2004, 20(1):113~116. (in Chinese)
- 12 王新忠, 王熙, 汪春, 等. 黑龙江垦区大豆变量施肥播种应用试验[J]. 农业工程学报, 2008, 24(5):143~146.
Wang Xinzhong, Wang Xi, Wang Chun, et al. Application test of soybean sowing by variable fertilization seeder in Heilongjiang reclamation areas [J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(5):143~146. (in Chinese)
- 13 Camp C R, Sadler E J, Evans D E, et al. Variable-rate, digitally controlled metering device [J]. Applied Engineering in Agriculture, 2000, 16(1):39~44.
- 14 Thomson S J, Smith L A, Hanks J E. Evaluation of application accuracy and performance of a hydraulically operated variable-rate aerial application system [J]. Transactions of the ASABE, 2009, 52(3):715~722.
- 15 何衍庆. 控制系统分析、设计和应用——MATLAB 语言的应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- 16 李恩光. 机电伺服控制技术 [M]. 上海:东华大学出版社, 2003.
- 17 苑士华, 魏超, 胡纪滨. 排量伺服系统对液压机械无级变速器动态特性的影响[J]. 农业机械学报, 2008, 39(7):27~31.
Yuan Shihua, Wei Chao, Hu Jibin. Influence of displacement servo system on dynamic behavior of hydro-mechanical transmission [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(7):27~31. (in Chinese)

~~~~~

(上接第 135 页)

- 2 储伟. 催化工程 [M]. 成都:四川大学出版社, 2006:55~60.
- 3 王家铭. 市场信息 [J]. 中国食品用化学品, 1997(4):28~40.
- 4 宋兰, 张敏, 李良. 大豆卵磷脂氢化催化剂的筛选 [J]. 食品科学, 2008, 29(12):350~352.  
Song Lan, Zhang Min, Li Liang. Screening of catalyst for hydrogenation soy lecithin [J]. Food Science, 2008, 29(12):350~352. (in Chinese)
- 5 卢行芳, 卢荣. 天然磷脂产品的加工及应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 2004:168~174.
- 6 Boehm H P. Chemical identification of surface groups [J]. Advances in Catalysis, 1996, 16:179~274.
- 7 Noh J, Schwarz J A. Hydrogen storage on speractivated carbon at refrigeration temperatures [J]. Carbon, 1990, 28(5):675~676.
- 8 丁春黎, 朱永娟, 顾薇. 对浸渍法制备 Pd/C 催化剂表面积影响因素的讨论 [J]. 吉林工学院学报, 2001, 22(1):4~6.  
Ding Chunli, Zhu Yongjuan, Gu Wei. A discussion on the influence of surface area of the Pd/C catalyst prepared by soaking method [J]. Journal of Jilin Institute of Technology, 2001, 22(1):4~6. (in Chinese)
- 9 许越. 催化剂设计与制备工艺 [M]. 北京:化学工业出版社, 2003:248~249.