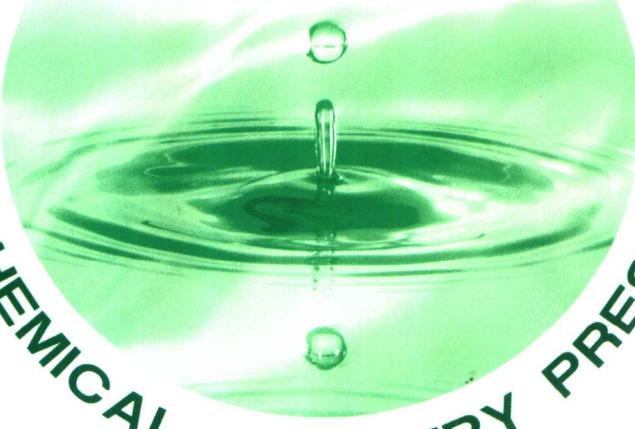


高等学校教材

油脂氢化化学与工艺学

张玉军 陈杰瑢 主编



CHEMICAL INDUSTRY PRESS



化学工业出版社
教材出版中心

高等學校教材

油脂氢化化学与工艺学

张玉军 陈杰瑢 主编



化 学 工 业 出 版 社
教 材 出 版 中 心

· 北京 ·

(京)新登字039号

图书在版编目(CIP)数据

油脂氢化化学与工艺学/张玉军, 陈杰瑢主编. —北京:
化学工业出版社, 2004. 6

高等学校教材

ISBN 7-5025-5780-6

I. 油… II. ①张…②陈… III. ①氢化-油脂化学-高等
学校-教材②氢化-油脂制备-高等学校-教材 IV. TQ644.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 059536 号

高等 学 校 教 材

油脂氢化化学与工艺学

张玉军 陈杰瑢 主编

责任编辑: 何 丽

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印刷
北京红光印刷厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 11 1/4 字数 252 千字

2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5780-6/G · 1550

定 价: 22.00 元

版 权 所 有 违 者 必 究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前言

油脂氢化是油脂改性的工艺过程，它是用还原性镍等金属作催化剂，将氢附加到甘油三酯中不饱和脂肪酸双键上，从而降低油脂的不饱和程度，提高其熔点及对氧和热的稳定性，改善油脂的色、香、风味。

编写本书的想法源于多年来从事这方面的教学和科研工作。实践中深深感到系统地介绍有关油脂氢化工艺过程的参考书十分匮乏，给从事这方面的教学、科研带来很大的困难。我们将自己近年来的部分研究成果及研究过程中收集到的大量文献资料进行了归纳总结，并参阅了有关书籍，撰写成《油脂氢化化学与工艺学》一书，以飨广大读者。书后附有大量参考文献，以便于读者需要时进一步查阅。

本书由张玉军、陈杰瑢、冯光柱、莫晓燕、司学芝等编写，在编写的过程中得到了艾宏韬教授大力支持，过祥鳌教授在百忙中阅读了全书，并提出了改进意见，在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，诚恳希望广大读者批评指正。

编者

2004年4月

内 容 提 要

本书从理论与实践相结合的观点出发，较为详细地介绍了油脂氢化的工艺过程，其主要内容包括：油脂的结构、油脂氢化的理论、影响油脂氢化的主要因素、氢化工艺与主要设备、氢气的制备与提纯、催化作用与氯化催化剂、氢化油产品的特性、氢化法制备其他工业原料、氢化过程中有关的检测技术等。

本书可供大专院校化工、轻工、油脂、食品等专业学生教材及油脂科研、生产技术人员参考。

目 录

| | |
|-------------------------------------|----|
| 第 1 章 油脂氢化概论 | 1 |
| 1.1 油脂的结构与组成 | 1 |
| 1.1.1 甘油三酯 | 1 |
| 1.1.2 脂肪酸 | 2 |
| 1.1.3 油脂中的非甘油酯成分 | 3 |
| 1.2 油脂氢化简介 | 3 |
| 1.3 氢化发展简史 | 4 |
| | |
| 第 2 章 油脂氢化理论 | 6 |
| 2.1 氢化机理 | 6 |
| 2.2 氢化反应动力学 | 7 |
| 2.3 油脂氢化反应的速率常数和反应的活化能 | 9 |
| 2.4 反应级数和反应速率 | 13 |
| 2.5 油脂氢化的选择性 | 14 |
| 2.5.1 含双键不同的脂肪酸逐步被氢化时速率差异的选择性 | 14 |
| 2.5.2 脂肪酸位置对氢化的选择性 | 14 |
| 2.5.3 甘油三酯氢化的选择性及脂肪酸碳原子数的影响 | 15 |
| 2.6 氢化过程中的异构化作用 | 17 |
| | |
| 第 3 章 影响油脂氢化的因素 | 21 |
| 3.1 温度对氢化过程的影响 | 21 |
| 3.2 压力对氢化过程的影响 | 23 |
| 3.3 搅拌对氢化过程的影响 | 24 |
| 3.4 催化剂浓度对氢化过程的影响 | 26 |
| 3.5 氢在油品中扩散作用的影响 | 28 |
| 3.6 油脂的结构对氢化的影响 | 30 |
| 3.7 影响氢化反应的其他因素 | 31 |
| | |
| 第 4 章 氢化工艺与主要设备 | 32 |
| 4.1 氢化工艺流程 | 32 |
| 4.2 实验室中的氢化设备及操作 | 33 |
| 4.2.1 常压氢化 | 33 |

| | |
|------------------------------|-----------|
| 4.2.2 低压氢化(即中压氢化) | 36 |
| 4.2.3 高压氢化..... | 36 |
| 4.3 工业生产中的主要氢化设备及工艺流程..... | 41 |
| 4.3.1 工业上常用的氢化反应釜..... | 42 |
| 4.3.2 工业上常用的氢化工艺..... | 45 |
| 4.4 油脂的电催化氢化技术..... | 49 |
| 4.5 氢化油脂的精制..... | 50 |
| 第5章 氢气的制备、提纯及贮存 | 52 |
| 5.1 概述..... | 52 |
| 5.2 电解法制氢..... | 53 |
| 5.2.1 电解法制氢发展简史..... | 53 |
| 5.2.2 电解法制氢装置..... | 54 |
| 5.2.3 提高水电解制氢能量效率的途径..... | 56 |
| 5.2.4 水电解制氢装置的工艺流程..... | 57 |
| 5.2.5 水电解制氢装置的安装、使用和保养..... | 60 |
| 5.3 蒸汽-铁法制氢技术 | 62 |
| 5.3.1 蒸汽-铁法制氢的操作过程 | 63 |
| 5.3.2 蒸汽-铁法制氢的技术评价 | 64 |
| 5.4 蒸汽-烃法制氢技术 | 64 |
| 5.5 氢气的提纯..... | 66 |
| 5.5.1 钯/合金薄膜扩散法 | 66 |
| 5.5.2 金属氢化物分离法..... | 67 |
| 5.5.3 高压催化纯化氢气法..... | 67 |
| 5.6 氢气的贮存..... | 68 |
| 5.6.1 以压缩气体的形式贮存..... | 69 |
| 5.6.2 液体形式贮存..... | 70 |
| 第6章 催化作用与氢化催化剂 | 73 |
| 6.1 概述..... | 73 |
| 6.1.1 催化剂的发现及应用 | 73 |
| 6.1.2 催化剂如何加快反应速率..... | 74 |
| 6.1.3 催化作用的基本特征..... | 75 |
| 6.1.4 催化反应和催化剂的类型..... | 76 |
| 6.2 催化剂的种类与化学组成 | 77 |
| 6.2.1 主催化剂..... | 77 |
| 6.2.2 助催化剂..... | 78 |
| 6.2.3 载体 | 78 |
| 6.2.4 催化剂组成的表示方法 | 79 |
| 6.3 催化剂的物理性状 | 80 |

| | |
|-------------------------------|-----|
| 6.3.1 形状和粒度 | 80 |
| 6.3.2 密度 | 80 |
| 6.3.3 比表面积 | 81 |
| 6.3.4 孔结构 | 81 |
| 6.4 催化剂的基本性能要求 | 82 |
| 6.4.1 活性 | 82 |
| 6.4.2 选择性 | 82 |
| 6.4.3 稳定性 | 83 |
| 6.4.4 机械强度 | 83 |
| 6.4.5 寿命 | 84 |
| 6.5 催化剂的中毒 | 84 |
| 6.5.1 气体毒素 | 85 |
| 6.5.2 油脂中的毒素 | 86 |
| 6.5.3 中毒催化剂对催化以外的其他性质的影响 | 87 |
| 6.6 催化剂的分析测试 | 87 |
| 6.6.1 一般工业催化剂测试 | 87 |
| 6.6.2 油脂氢化催化剂的测试 | 88 |
| 6.7 沉淀法生产催化剂 | 88 |
| 6.7.1 沉淀法生产催化剂的基本原理 | 88 |
| 6.7.2 沉淀剂的选择 | 90 |
| 6.7.3 沉淀法制造催化剂的工艺过程 | 90 |
| 6.8 油脂氢化催化剂的制备 | 95 |
| 6.8.1 湿法还原催化剂 | 95 |
| 6.8.2 干法还原催化剂 | 96 |
| 6.8.3 Raney 镍催化剂 | 97 |
| 6.8.4 镍以外的其他金属催化剂 | 98 |
| 6.9 废催化剂的再生技术 | 98 |
| 6.9.1 废二元铜镍催化剂的再生 | 98 |
| 6.9.2 废单元镍催化剂的再生 | 102 |
| 6.10 油脂均相氢化催化剂简介 | 102 |
| 第7章 氢化油脂产品的特性及各种食用氢化油脂 | 105 |
| 7.1 转移氢化 | 105 |
| 7.2 氢化油脂的特性 | 106 |
| 7.2.1 氢化对油脂熔点、稠度及固体脂肪指数的影响 | 107 |
| 7.2.2 氢化过程的控制方法 | 109 |
| 7.3 极度硬化油脂的氢化 | 112 |
| 7.4 起酥油基料油脂的氢化 | 113 |
| 7.5 人造奶油基料油脂的氢化 | 114 |
| 7.6 代可可脂的氢化 | 114 |

| | |
|--------------------------------|-----|
| 第8章 氢化法制备其他工业原料及在溶剂中的氢化 | 116 |
| 8.1 非食用油脂及脂肪酸氢化 | 116 |
| 8.2 氢化法制备脂肪醇 | 116 |
| 8.2.1 引言 | 116 |
| 8.2.2 脂肪醇的生产工艺 | 118 |
| 8.3 脍类氢化制备脂肪胺 | 122 |
| 8.3.1 在氨中用兰尼镍氢化 | 123 |
| 8.3.2 在氨中用铑催化剂氢化 | 123 |
| 8.3.3 在氨中用钴催化剂氢化 | 123 |
| 8.3.4 在酸性介质中进行氢化 | 124 |
| 8.4 在溶剂中进行氢化 | 124 |
| 第9章 氢化过程中的有关检测技术 | 125 |
| 9.1 可皂化物质的确定 | 125 |
| 9.1.1 中和值与酸值 | 125 |
| 9.1.2 皂化值、皂化当量与酯值 | 126 |
| 9.2 不饱和度的确定 | 127 |
| 9.2.1 碘值(IV) | 127 |
| 9.2.2 折射率 | 128 |
| 9.2.3 紫外光谱法 | 129 |
| 9.3 油脂熔化行为的确定 | 132 |
| 9.3.1 熔点及凝固点 | 132 |
| 9.3.2 固体脂肪指数 | 137 |
| 9.3.3 固体脂肪含量的测定——核磁共振法 | 139 |
| 9.4 油脂的氧化酸败及其测定 | 141 |
| 9.4.1 油脂酸败的机制 | 142 |
| 9.4.2 酸败味与回味 | 146 |
| 9.4.3 氧化及酸败程度的检验 | 148 |
| 9.5 甘油三酯“立体专一”分析技术 | 149 |
| 9.5.1 甘油三酯“立体专一”分析的原理 | 149 |
| 9.5.2 甘油三酯“立体专一”分析的实验方法 | 155 |
| 9.6 其他方面的检测技术 | 157 |
| 9.6.1 羟基值 | 157 |
| 9.6.2 气相色谱法 | 158 |
| 附录 氢化反应速率常数的计算机程序 | 161 |
| 参考文献 | 165 |

第 1 章

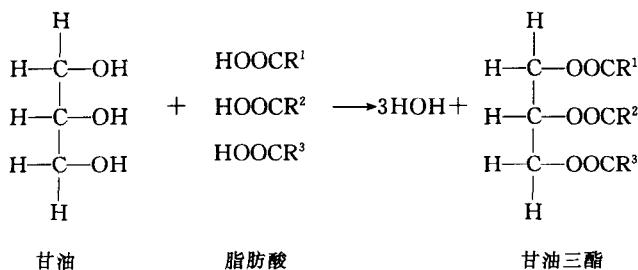
油脂氢化概论

1.1 油脂的结构与组成

油脂是不溶于水的疏水性物质，来源于植物、陆地动物和水生动物，主要是由脂肪酸的甘油酯即甘油三酯（triglycerides）所组成。一般来说，油脂中呈固态状的称为“脂”，呈液态状的称为“油”，但是油脂的固、液状态是随着温度的变化而发生可逆变化的，因此，人们通常对“油”和“脂”的概念是不加区分的。

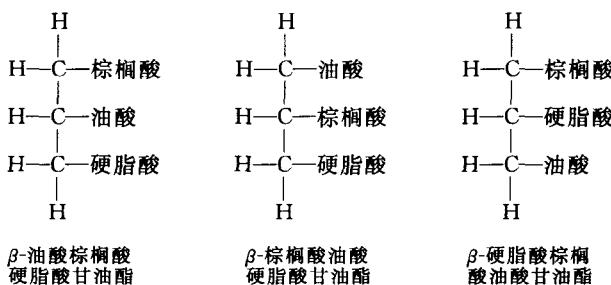
1.1.1 甘油三酯

从结构上看，甘油三酯是由一个甘油分子和三个脂肪酸分子反应生成的产物，产物包括三个水分子和一个甘油三酯分子，即

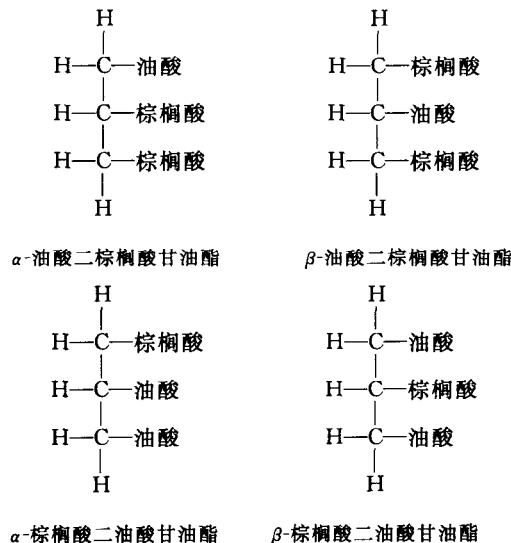


若三个脂肪酸相同（即 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3$ ），则生成物是同酸甘油三酯或称为单纯甘油三酯（simple triglyceride）。若不相同（即 $\text{R}^1 \neq \text{R}^2 \neq \text{R}^3$ ），生成的便是混脂肪酸甘油三酯（mixed triglyceride）。

任何含有三种不同脂肪酸的混合甘油三酯都有三种不同的异构体，异构体按哪一种脂肪酸处于甘油分子的中间部位（2位或 β 位）和哪一种脂肪酸处于外边部位（ α 位或1位和 α 位或3位）而定，例如：



而任何含有两种不同脂肪酸混合甘油三酯有四种异构体。例如：



1.1.2 脂肪酸

前已述及油脂是脂肪酸甘油三酯的混合物，脂肪酸是组成甘油三酯的主要成分。在天然油脂中有 800 种以上的脂肪酸，已得到鉴别的就有 500 余种，但按照其结构含量及重要性来说也不过 10 余种。表 1-1 列出了植物油脂中主要脂肪酸的类型与含量。

表 1-1 植物油脂中主要脂肪酸的类型与含量

| 惯用名 | 学名 | 代号 | 含量/% |
|------|---------|------|------|
| 月桂酸 | 十二烷酸 | 12:0 | 4 |
| 肉豆蔻酸 | 十四烷酸 | 14:0 | 2 |
| 软脂酸 | 十六烷酸 | 16:0 | 11 |
| 硬脂酸 | 十八烷酸 | 18:0 | 4 |
| 棕榈酸 | 十六碳一烯酸 | 16:1 | 2 |
| 油酸 | 十八碳一烯酸 | 18:1 | 34 |
| 芥酸 | 二十二碳一烯酸 | 22:1 | 3 |
| 亚油酸 | 十八碳二烯酸 | 18:2 | 34 |
| 亚麻酸 | 十八碳三烯酸 | 18:3 | 5 |
| 其他 | | | 1 |

注：代号列中冒号作为含碳数，冒号右边的 0, 1, 2, 3 分别表示无双键、一个双键、两个双键和三个双键。

天然油脂中的饱和脂肪酸绝大多数都是偶数碳直链的，奇数碳链是极个别，含量也极少。饱和脂肪酸的通式为 $C_nH_{2n}O_2$ ，自丁酸开始到三十八碳酸为止。从四个碳至二十四个碳原子的饱和脂肪酸存在于油脂中，二十四个碳原子以上的饱和脂肪酸则存在于蜡中。

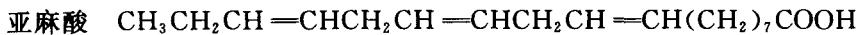
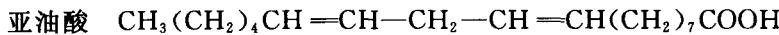
油脂中常见的饱和脂肪酸是十六酸与十八酸，其次为十二酸、十四酸、二十酸，碳链少于十二酸的存在于牛乳脂肪与很少的植物种子油中。

天然油脂中同样含有很多不饱和脂肪酸，有一烯、二烯、三烯、多烯，极个别含炔酸，双键有顺式与反式几何异构体，二烯以上的有共轭与非共轭形式。不饱和脂肪酸化学性质活泼，易起加成（如加氢）、双键转移、氧化、聚合等反应，因此，不饱和脂肪酸对油脂的性质影响极大，所以，人们十分重视对不饱和脂肪酸的结构及特性的研究。

液体植物油成分中，不饱和脂肪酸含量高（见表 1-1），鱼油中含有多种三烯以上的多烯酸，如花生四烯酸（20：4）、二十碳五烯酸（20：5）又称 EPA，及二十二碳六烯酸（22：6）又称 DHA，陆地动物油脂中很少含二烯与多烯不饱和酸。

某些植物油以含有大量某种不饱和酸为其特征，如橄榄油含有大量油酸，罂粟籽油含大量亚油酸，亚麻油含有大量亚麻酸，桐油中含有大量桐酸，芥籽油和菜籽油含有大量芥酸，棕榈油含有大量棕榈酸。

典型的不饱和脂肪酸的化学式如下：



1.1.3 油脂中的非甘油酯成分

所有油脂中均含有少量的非甘油酯成分，其含量在植物毛油中为 5% 以下，在精炼植物油中为 2% 以下，多数情况下不大于 0.2%。这些非甘油酯成分包括磷脂、糖脂、醚酯、蜡酯、甾醇酯、角鲨烯、胡萝卜素、叶绿素、甾醇、维生素 E、芝麻酚、棉酚及一些矿物质，如硫、氮、磷、铁、镁、铜等元素。某些物质的存在对油脂氢化过程有显著影响。

1.2 油脂氢化简介

在油脂深加工工业中，油脂氢化是最大单元的化学反应。所谓油脂氢化就是用还原性镍等金属作催化剂，使氢附加到甘油三酯的不饱和脂肪酸双键上的过程，所得到的油脂称为氢化油脂，简称氢化油。油脂氢化的目的是①降低油脂的不饱和程度，提高其熔点，增加固体脂肪的含量；②提高油脂对氧和热的稳定性，改变油脂色、香、风味等。

常用于氢化的油脂有鱼油、大豆油、菜籽油、棉籽油、棕榈油、椰子油等，其中，鱼油、大豆油、菜籽油、棕榈油所占比例最大，而椰子油因原料价

格因素受到制约，近年来玉米油用于氢化有很大的增长。

油脂氢化的方式分为选择性氢化和非选择性氢化两种。选择性氢化是通过对氢化条件（包括氢气压力、氢化温度、搅拌速率、催化剂的种类及用量）的控制，使产品中脂肪酸的成分、固体脂肪和反式酸的含量以及双键的位置和含量满足一定要求的氢化工艺过程。通常所说的轻度氢化或部分氢化工艺就属于选择性氢化的内容之一。选择性氢化的目的是保留油脂中有营养价值的亚油酸满足一定的含量要求，故选择性氢化时，要使亚麻酸、亚油酸、油酸的氢化反应速率控制在一定范围内。非选择性氢化主要可以使油脂中双键的极度饱和，使油脂的碘值降低到最低限度，其特点是不考虑其选择性，但在食用油脂工业中应用较少，主要用于制皂等其他加工工艺。

油脂氢化工业中使用的有效加氢催化剂，其主要活性成分为金属镍。另外添加少量的铜、钯、钌、氧化铝、锆及其他物质，这些物质对镍催化剂起着调节和促进活性与选择性作用，通常称为助催化剂。在连续氢化工艺中常使用颗粒催化剂，但大多数都是用特殊方法制备的粉末状催化剂。这些催化剂中的活性成分，常常附着在高度分散的多孔惰性耐热材料上，如硅藻土、活性炭、海泡石、蒙脱土等，这些物质通常称为催化剂的载体（或催化剂的骨架）。在氢化过程中，催化剂常常悬浮于油中，氢化后从油中滤去。催化剂在使用后活性会降低，这种情况称为失活，但在大多数情况下失活是缓慢的，一般可重复使用。

为了使氢化反应顺利进行，必须控制适当的温度条件，将氢（气态）、油（液态）和催化剂（固态）均匀地混合在一起。通常情况下氢首先溶于油中，再靠机械搅拌的方法使充满氢气的油与催化剂接触。常见的氢化设备是一个密闭的充满氢气的容器，内装油和催化剂，通过搅拌使氢、油和催化剂充分接触而发生化学反应。搅拌既能使氢气易溶于油又能增加油和催化剂的接触机会。氢和其他气体在油脂中的溶解规律相似，随着温度增加溶解度增大，但两者在水中的溶解度有差异。压力对溶解度的影响都是随着压力的增加而增大。

影响氢化反应速率的因素是系统的温度、油脂的本性、催化剂的活性及用量、氢与油在催化剂表面上的接触率。

检验氢化效果的优劣方法主要是通过对氢化油脂的气相色谱、红外光谱及固体脂肪指数（SFI）、碘值、折射率、熔点、硬度等指标测定后进行综合评定。

1.3 氢化发展简史

现代的氢化加工技术可追溯到 19 世纪末和 20 世纪初（1897~1905 年）。当时由 Sabatier 和 Senderens 进行的研究证明，用金属镍或其他廉价的金属作催化剂，在简单的设备中，对不饱和有机化合物可以进行有效氢化。然而，Sabatier 的氢化实验只能在气相反应体系中进行，对于像甘油三酯这样难以汽化的物质来说，Sabatier 的技术还不能直接利用。1903 年，英国人 Normann

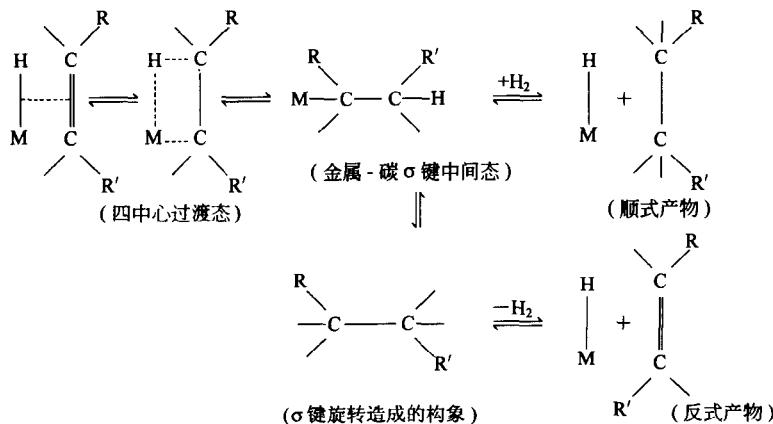
获得了油脂液相氢化的专利技术后，1906年英国 Joseph Crossfield & Son 公司开始生产氢化鲸油。1909年，美国的 Procter & Gamble 公司获得了 Grossfield 公司的专利，并于 1911 年起开始将棉籽油氢化生成起酥油。此后油脂氢化的研究和氢化工业生产得到突飞猛进的发展，主要表现在油脂氢化的研究从原来的工艺性催化剂的研制逐渐转向催化氢化理论研究。催化剂由单元金属镍转向多元复合型催化剂，进而转到均相催化剂的研制，甚至超声波氢化的研究。理论研究由定性发展到定量，建立了经验或半经验的数学模型，甚至理论模型，选择性的研究也由不饱和程度的氢化选择性转到甘油三酯 1,3 位和 2 位氢化速率的差别的选择性。氢化工艺由早期的搅拌式发展成为循环式，并由液相循环发展到气相循环。使油脂、催化剂与氢气由静态接触变为流动态接触。

第 2 章

油脂氢化理论

2.1 氢化机理

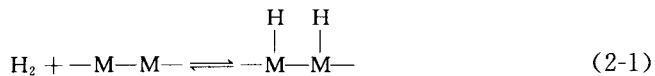
油脂氢化过程是在气-液-固三相体系中进行，Streitwiser 认为这个过程的完成分为四个步骤：①氢向油脂中扩散并在油脂中溶解（扩散阶段）；②油脂中氢被吸附于催化剂表面，使之活化变成金属-氢活性中间体（吸附阶段），即 $2M + H_2 \rightleftharpoons 2M-H$ ；③烯烃中双键在金属-氢活性中间体上发生配位，生成活化了的金属-π络合物（反应阶段）；④金属-碳σ键中间体吸附氢同时解吸下饱和了的烷烃（解吸阶段）。由于σ键中间体上碳碳之间的σ键可以旋转，其逆反应释放出反式异构体的烯，随催化剂种类不同，可能有不同的比异构选择性。整个反应过程如下所示。



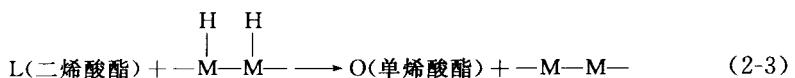
上述模型已得到学术界广泛的承认。其缺点是只考虑单烯烃的氢化，对多烯烃氢化过程是否适用还有待进一步研究；另一缺点是没有得到相应的动力学结果。

最近，本书作者等提出了一个新的油脂氢化模型，该模型把油脂氢化过程分为五个步骤：①处于固-液-气三相体系中的氢在油脂中扩散，遇到甘油三酯

中双键并不发生反应；②氢扩散到催化剂表面处，会被催化剂活性中心吸附，形成表面吸附态氢（H）或活化态氢（H），即



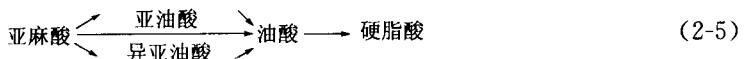
③甘油三酯遇到活化态氢（H），可分别发生氢化反应，三烯酸（酯）氢化后变成二烯酸（酯）；同时二烯酸（酯）（包括新生成的）氢化变成单烯酸（酯）；单烯酸（酯）（包括新生成的）氢化变成饱和酸（酯），此种反应为不可逆反应，示意如下：



④当体系中 H_2 量不足时，则少量甘油三酯分子也能被催化剂活性中心吸附，形成吸附态甘油三酯；⑤吸附态甘油三酯与活化态 H 相遇，则发生异构化反应，或位置异构或几何异构。上述模型的优点是可进行动力学处理，从而把氢化理论与数学处理统一在一起。除了 Streitwiser 和艾宏韬等的机理研究之外，D. John 在这方面也做了一些工作。

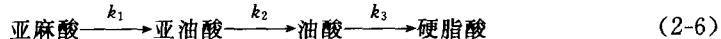
2.2 氢化反应动力学

最早进行油脂氢化动力学处理的工作是由 Bailey 进行的，他提出下列油脂氢化模型，用以测量亚麻籽油、大豆油及棉籽油间歇氢化时，每一氢化步骤的相对反应速率常数，即



Bailey 根据上述模式，认为每一个反应均系一级不可逆反应，因此，他在导出的动力学方程中，将每种酸基的浓度都表达为时间的函数，经过计算就可得到相对反应速率常数。

1965 年，Albright 在 Bailey 模式的基础上又提出一个更为简单的程序。他在研究时发现，当一个双键被氢化时，三烯酸（亚麻酸）将产生几种不同的二烯酸异构体（异亚油酸和亚油酸），而这些二烯酸异构体的氢化速率差异甚小，因而可包括在同一项中。此外，亚麻酸加成 2mol 氢直接产生油酸的反应并未被发现，所以可从 Bailey 模式中将并列反应支路除去，又因为形成的几何异构体和位置异构体几乎具有相同的反应性能，故不再放入模式中，因此 Bailey 模式被简化为



上述模式是一级连串反应，其动力学处理结果为

$$Ll = Ll_0 e^{-k_1 t} \quad (2-7)$$

$$L = Ll_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + L_0 e^{-k_2 t} \quad (2-8)$$

$$\begin{aligned} Ol &= Ll_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \left(\frac{k_2}{k_3 - k_1} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t}) - \\ &\quad Ll_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \left(\frac{k_2}{k_3 - k_2} \right) (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}) + \\ &\quad L_0 \left(\frac{k_2}{k_3 - k_2} \right) (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}) + Ol_0 e^{-k_3 t} \end{aligned} \quad (2-9)$$

式中， Ll 、 L 、 Ol 分别代表亚麻酸、亚油酸及油酸在时间 t 时刻的摩尔分数（因摩尔分数与质量分数几乎相等，故可采用质量分数）； k_1 、 k_2 、 k_3 是相应酸的反应速率常数； t 是反应时间。

Albright 模式虽然简单，但物理意义不够明确，没有考虑氢在反应过程中的作用，鉴于此种情况，艾宏韬等提出机理模型，并进行数学处理。他们在进行数学处理时，把表面反应阶段看作速率控制步骤，得到下列速率方程：

$$-\frac{dc(1)}{dt} = k_1 N_{\text{总}} c(1) \theta_H \quad (2-10)$$

$$-\frac{dc(2)}{dt} = k_1 N_{\text{总}} c(1) \theta_H - k_2 N_{\text{总}} c(2) \theta_H \quad (2-11)$$

$$-\frac{dc(3)}{dt} = k_2 N_{\text{总}} c(2) \theta_H - k_3 N_{\text{总}} c(3) \theta_H \quad (2-12)$$

式 (2-10)~和式 (2-12) 中的 $c(1)$ 、 $c(2)$ 、 $c(3)$ 分别是与活化态氢接触的三烯酸(酯)、二烯酸(酯)、单烯酸(酯)的表面浓度， $N_{\text{总}}$ 表示单位质量催化剂表面上的活性中心的总数目， θ_H 表示 H 所占活性中心数 N_H 与 $N_{\text{总}}$ 之比值，即

$$\theta_H = \frac{N_H}{N_{\text{总}}} = \frac{\lambda_{H_2} c_{H_2}}{\lambda_{H_2} c_{H_2} + \lambda_{油} c_{油} + 1} \quad (2-13)$$

通过对式 (2-10)、式 (2-11) 和式 (2-12) 的速率方程求解得到了与 Albright 相类似的的动力学方程，即

$$c(1) = c_0(1) \exp(-k_1 N_H t) \quad (2-14)$$

$$\begin{aligned} c(2) &= c_0(1) A [\exp(-k_1 N_H t) - \exp(-k_2 N_H t)] + \\ &\quad c_0(2) \exp(-k_2 N_H t) \end{aligned} \quad (2-15)$$

$$\begin{aligned} c(3) &= c_0(1) AB [\exp(-k_1 N_H t) - \exp(-k_3 N_H t)] - \\ &\quad c_0(1) AD [\exp(-k_2 N_H t) - \exp(-k_3 N_H t)] + \\ &\quad c_0(2) D [\exp(-k_2 N_H t) - \exp(-k_3 N_H t)] + \\ &\quad c_0(3) \exp(-k_3 N_H t) \end{aligned} \quad (2-16)$$

式中， $c_0(1)$ 、 $c_0(2)$ 、 $c_0(3)$ 分别表示氢化反应开始时三烯酸(酯)、二烯酸(酯)、单烯酸(酯)的表面浓度。

其中