

射频等离子体辅助制备 $S_2O_8^{2-}/CeO_2$ 固体超强酸催化剂的研究

王凯强^{1,2}, 张旭东^{1,2}, 许德鑫², 黄邦斗³, 朱长辉², 田保河², 李秀兰^{1*}, 朱文超^{2*}

(1. 四川轻化工大学机械工程学院, 四川 宜宾 643000; 2. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205; 3. 中国科学院电工研究所等离子体科学和能源转化北京市国际科技合作基地, 北京 100190)

摘要:以商用 CeO_2 为载体, 采用过量浸渍法浸渍 $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液, 用射频等离子体以辉光放电形式辅助制备了 $S_2O_8^{2-}/CeO_2$ -RF 固体超强酸催化剂。利用 XRD、SEM、BET、FT-IR、Py-IR 等对催化剂的孔结构、键结合方式、微观形貌、酸量及酸性质等进行了表征。通过色氨酸与甲醇的酯化反应评价了 $S_2O_8^{2-}/CeO_2$ -RF 固体超强酸催化剂的活性。结果表明, 与传统 600℃ 焙烧法相比, 射频辉光放电等离子体辅助制备的催化剂比表面积大、颗粒分散、酸量高、反应速率快。在反应温度为 150℃、反应压力为 1 MPa 的条件下, $S_2O_8^{2-}/CeO_2$ -RF 催化剂上色氨酸甲酯的产率为 82%, 并且在 1.5 h 后反应趋近平衡。

关键词: 射频等离子体; 固体超强酸催化剂; 氧化铈; 酯化反应; 色氨酸甲酯

中图分类号: O69

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)09-0189-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.039

Preparation of $S_2O_8^{2-}/CeO_2$ solid superacid catalyst assisted by radio frequency plasma

WANG Kai-qiang^{1,2}, ZHANG Xu-dong^{1,2}, XU De-xin², HUANG Bang-dou³, ZHU Chang-hui², TIAN Bao-he², LI Xiu-lan^{1*}, ZHU Wen-chao^{2*}

(1. School of Mechanical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Yibin 643000, China;

2. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China;

3. Beijing International S&T Cooperation Base for Plasma Science and Energy Transformation, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Taking commercial CeO_2 as support, $S_2O_8^{2-}/CeO_2$ -RF solid superacid catalyst is prepared via excessively impregnating $(NH_4)_2S_2O_8$ solution assisted with radio frequency plasma in the form of glow discharge. XRD, SEM, BET, FT-IR and Py-IR are employed to characterize the pore structure, bond bonding mode, micro morphology, acid content and acid property of the catalysts. The activity of $S_2O_8^{2-}/CeO_2$ -RF solid superacid catalyst is evaluated in esterification of tryptophan and methanol. It is shown that the catalyst prepared under the assistance of radio frequency glow discharge plasma has larger specific surface area, more dispersive particles, higher acid content and faster reaction rate than the catalyst prepared by traditional calcination method at 600℃. The yield of methyl tryptophane reaches 82% over $S_2O_8^{2-}/CeO_2$ -RF catalyst at 150℃ and 1 MPa, and the reaction approaches equilibrium after 1.5 h.

Key words: radio frequency plasma; solid superacid catalyst; CeO_2 ; esterification reaction; methyl tryptophane

固体超强酸是指比 100% 硫酸还要强的酸, 即 Hammett 函数 $H_0 < -11.93$ 的酸, 其中 H_0 的值越小, 表示酸性越强, 固体超强酸的酸度可达到 100% 硫酸的 1 万以上^[1]。自 1979 年日本学者 Hino 等^[2]发现 SO_4^{2-}/M_xO_y 型固体超强酸催化剂, 并将其用于室温正丁烷异构化反应后, 国内外众多研究者对 SO_4^{2-}/M_xO_y 型固体超强酸进行了研究。此类固体超强酸催化剂具有可重复使用、不腐蚀设备、产物易分离等优点, 广泛应用于有机酸催化反应^[3-5]。制备 SO_4^{2-}/M_xO_y 型固体超强酸催化剂的工艺要求较高,

常规的制备方法包括浸渍沉淀法、溶胶-凝胶法、低温陈化法、超声波共沉淀法等。张孔远等^[6]采用浸渍-沉淀法制备了 $Pt-SO_4^{2-}/Zr_2-Al_2O_3$ 固体超强酸催化剂。该方法操作简单, 但活性组分分散度较低, 负载量较少, 适用于活性组分含量较低的稀有贵金属催化剂的制备。Li 等^[7]采用溶胶-凝胶法制备了 TiO_2-SnO_2/SO_4^{2-} 介孔固体超强酸, 可以显著提高镍基催化剂的甲醇氧化电催化性能。但溶胶-凝胶法制备催化剂的周期长、条件不易控制。Chen 等^[8]采用超声波共沉淀和低温陈化法制备 SO_4^{2-}/TiO_2-

收稿日期: 2022-10-26; 修回日期: 2023-06-25

作者简介: 王凯强 (1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为固体超强酸催化剂, wangkaiqiang2647@163.com; 李秀兰 (1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为金属表面改性, 通讯联系人, hhqlxl@163.com; 朱文超 (1981-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为等离子体化学化工, 通讯联系人, zhuwc05@139.com。

La₂O₃ 固体超强酸,催化合成乙酸正丁酯。以上各种制备固体超强酸催化剂的后处理方法都采用高温焙烧法,而高温焙烧存在团聚、积碳、孔坍塌等问题。因此需要对催化剂的载体进行改性处理,或者用某种加热方式代替高温焙烧。

在物理学上,等离子体被定义为物质的 3 种状态(固态、气态和液态)以外的第 4 种状态。它是由电子、离子以及中性粒子组成,整体状态表现为近似电中性的电离气体^[9]。根据等离子体气体温度,可将其划分为低温等离子体(<10³ K)和高温等离子体(>10⁹ K)两类^[10]。低温等离子体因其“低温高能”的特点,使其在催化剂的改性和制备中得到了很好的应用^[11]。Di 等^[12]采用沉积-沉淀工艺制备了负载型金催化剂 Au/P25-PC,与传统沉积沉淀法相比,介质阻挡放电等离子体处理后再焙烧制备的催化剂具有更高的 CO 氧化活性。Wang 等^[13]用湿法浸渍法制备了 CeO₂ 纳米棒负载镍催化剂,并采用辉光放电等离子体技术代替传统焙烧,结果表明,辉光放电等离子体处理可以增强镍的分散性,改善 Ni-Ce 相互作用,抑制反应过程中积碳的形成。可以说明等离子体是一种可替代高温焙烧的热处理改性方式,为射频辉光放电等离子体代替高温焙烧辅助制备 SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸催化剂提供了理论依据。

射频辉光放电等离子体因无需电极即可放电,可以获得更高的离解度和电离度^[14],使得催化剂的处理范围不受限制。Li 等^[15]采用射频等离子体制备 Pd/Al₂O₃ 催化剂,结果表明,射频等离子体可以有效避免 Pd 粒子在高温热还原条件下聚集。Li 等^[16]用射频等离子体制备具有壳核结构的链状 MoO₂ 催化剂,在合成高级醇过程中表现出良好的活性和稳定性。射频等离子体改性催化剂主要是通过射频等离子体的高能特性缩短制备时长,避免催化剂团聚,促进晶粒均匀分布,影响晶体结构,减少积碳^[11]。目前等离子体在催化领域中的运用主要包括等离子体制备催化剂、改善载体的理化性质以及增强负载物与载体的结合效应,并主要集中在金属与金属之间。对于等离子体增强 SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸非金属与金属氧化物载体之间结合效应的研究较少。

由于氨基酸酯的理化性质比较特殊,广泛应用于医药、食品、化妆品等行业^[17-18]。但氨基酸是两性化合物,用常规的方法进行酯化比较困难,因此氨基酸酯化反应过程常常需要高活性催化剂的参

与^[19]。采用多相催化方式具有催化剂易回收、可循环利用的优点,适合 SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸催化氨基酸酯化反应。由于铈基催化剂拥有很强的氧化还原性能和氧储存能力^[20],并且 CeO₂ 制备简便、价格便宜。笔者以 CeO₂ 为载体,通过浸渍一定量的 (NH₄)₂S₂O₈,用射频等离子体代替高温焙烧制备固体超强酸催化剂 S₂O₈²⁻/CeO₂,并用于复杂氨基酸的酯化。利用 FT-IR、XRD、SEM、Py-IR 对催化剂进行表征,以色氨酸与甲醇的酯化反应为探针评价射频辉光放电等离子体对催化剂活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:CeO₂ (99.9%)、(NH₄)₂S₂O₈ (99%, 电泳级)、CH₃OH (99.5%, 分析纯),上海麦克林生化科技股份有限公司生产。

仪器:电子天平 (BS224S)、超声波破碎仪 (VCX800)、磁力搅拌器 (SLR)、离心机 (TG16-WS)、真空干燥箱 (DZF 型)、马弗炉 (DZ47-60)、射频辉光放电等离子体发生装置(自制)、射频功放(自制)、直流电源 (DQ-2000-400)、信号发生器 (DG4E211)、真空泵 (2XZ-2)、高压反应釜 (MSC50-P5-T3)、高效液相色谱仪 (Agilent 1260) 等。

1.2 催化剂的制备

将 22.82 g (NH₄)₂S₂O₈ 溶解于 1 L 去离子水中,加入 1.72 g CeO₂ 搅拌均匀,将混合溶液用超声波破碎仪破碎 10 min,随后用磁力搅拌器搅拌 30 min,静置 3 h,经离心机以 10 000 r/min 离心后放入 110℃ 真空干燥箱中干燥 3 h,得到催化剂前驱体。最后将前驱体分别于 600℃ 焙烧 4 h 和射频辉光放电等离子体(功率为 90 W,频率为 1.86 MHz)处理 2 h,得到 S₂O₈²⁻/CeO₂-600 和 S₂O₈²⁻/CeO₂-RF 固体超强酸催化剂。

1.3 催化剂的表征

利用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert PRO MPD 衍射仪测定催化剂的晶相结构,Cu 靶 Kα 射线为光源,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速率为 10(°)/min,扫描范围 2θ 为 0~90°。利用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 Nexus 傅里叶变换红外光谱仪并通过吡啶吸附红外光谱法对催化剂的表面酸性进行表征。利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 型自动吸附仪并通过静态低温氮气物理吸附法测定催化剂的孔体积、孔径分布以及比表面积。利用德国 Bruker 公司生产的 Equinox 55 型傅

里叶红外对催化剂进行 FT-IR 分析。

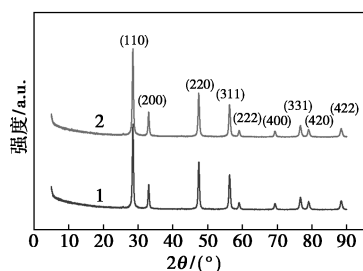
2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$S_2O_8^{2-}/CeO_2-600$ 和 $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$ 固体超强酸催化剂样品的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知,2 种催化剂都显示了 CeO_2 的 XRD 峰,分别是 (110)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)、(422) 晶面。相比于 $S_2O_8^{2-}/CeO_2-600$, $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$ 的 XRD 的半峰宽较宽。谢乐公式为^[21]:

$$D_c = 0.89\lambda / (B \cos \theta) \quad (1)$$

式中: D_c 为粒径; B 为 XRD 峰的半峰宽; λ 为 X 射线波长; θ 为衍射角。



1— $S_2O_8^{2-}/CeO_2-600$;2— $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$

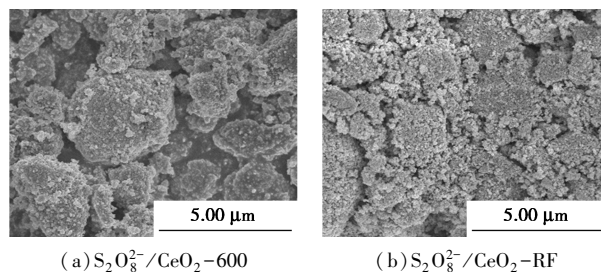
图 1 催化剂 XRD 谱图

XRD 半峰宽越宽,粒径尺寸越小。由 Jade 6.5 软件计算出 $S_2O_8^{2-}/CeO_2-600$ 和 $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$ 两种催化剂的平均晶粒尺寸分别为 21.3 nm 和 19.1 nm。相比于高温焙烧,射频辉光放电等离子体处理的催化剂晶粒尺寸更小。

2.2 SEM 表征

对 2 种催化剂进行扫描电镜测试,结果如图 2 所示。由图 2(a)可知,经 600℃ 高温焙烧的催化剂 $S_2O_8^{2-}/CeO_2-600$ 呈球状分布,这是由于高温条件下, CeO_2 会出现团聚现象,使得晶粒变得粗大;而由图 2(b)中可以看出,用射频辉光放电等离子体处理的催化剂 $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$ 颗粒比较细小,呈现出疏松多孔的状态,这是由于射频辉光放电等离子体发射的高能粒子不断轰击催化剂表面,使晶粒无法快速长大,颗粒之间以排列的方式聚集而非团聚。这有利于暴露出更多的活性位点与 $S_2O_8^{2-}$ 相结合,从而提高催化剂的活性。用 Nano Measurer1.2 软件分析了 2 种催化剂颗粒尺寸分布。从图 3(a)、图 3(c)中可以看出 2 种催化剂的 SEM 图像中每个颗粒的大小。从图 3(b)、图 3(d)中可以看出, $S_2O_8^{2-}/$

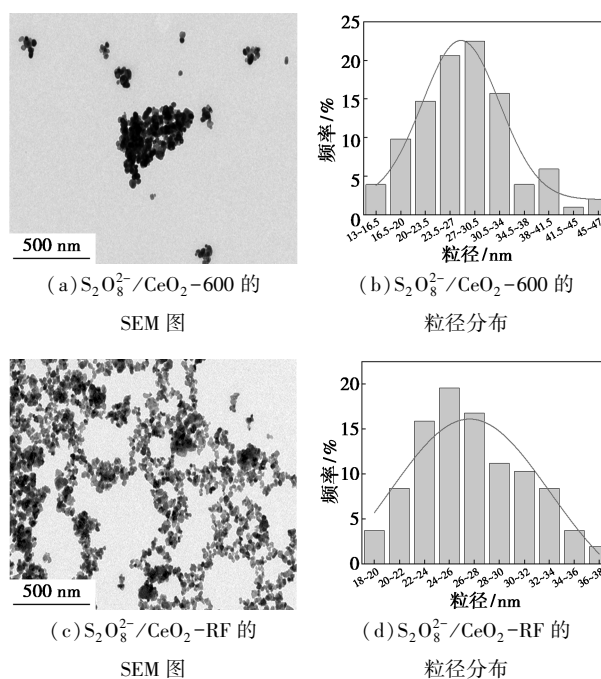
CeO_2-600 的粒径范围主要分布在 27~30.5 nm 之间, $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$ 的粒径范围主要分布在 24~26 nm 之间。



(a) $S_2O_8^{2-}/CeO_2-600$

(b) $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$

图 2 催化剂表面微观形貌



(a) $S_2O_8^{2-}/CeO_2-600$ 的

SEM 图

(b) $S_2O_8^{2-}/CeO_2-600$ 的

粒径分布

(c) $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$ 的

SEM 图

(d) $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$ 的

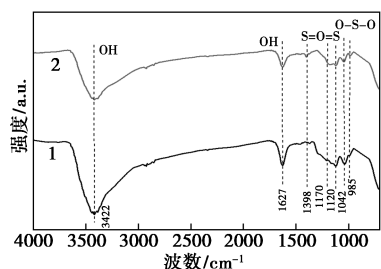
粒径分布

图 3 催化剂粒径尺寸分布图

2.3 FT-IR 分析

2 种不同热处理方式制备的催化剂样品的傅里叶红外光谱图如图 4 所示。由图 4 可知,2 个样品在 3422 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 O—H 的伸缩振动, 1627 cm^{-1} 处的吸收峰为样品表面物理吸附水的弯曲振动峰^[22];在 $900\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 出现的是 O=S=O 和 O—S—O 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰,宽频带范围 $1030\sim 1080$ 、 $1120\sim 1150$ 、 1401 cm^{-1} 是 $S_2O_8^{2-}/M_xO_y$ 固体超强酸的特征峰^[23]。 985 cm^{-1} 处的吸收峰与 S—O 的对称拉伸振动有关,为硫酸盐金属氧化物^[7,24]。 1070 cm^{-1} 处的吸收峰为与金属离子配位的过硫酸二齿酯离子的对称 O—S—O 拉伸模式,S=O 和 S—O 键的特征振动峰证实了 2 个样品中都存在固体超强酸结构^[25]。在 $S_2O_8^{2-}/M_xO_y$ 固体超强酸 $S_2O_8^{2-}$ 与 M_xO_y 的金属离子一般以

桥式双配位或螯合双配位方式结合,一般根据对应于S=O 键伸缩振动红外吸收峰的位置来区别配位的形式,如果吸收峰在 1 200 cm⁻¹以上,就认为是螯合双配位;在 1 200 cm⁻¹以下,则认为是桥式双配位^[26]。从图 4 中可以看出,S₂O₈²⁻/CeO₂-600 的 S=O 键对称伸缩振动峰在 1 200 cm⁻¹以下,表明酸中心结构为桥式双配位,而 S₂O₈²⁻/CeO₂-RF 则为桥式双配位和螯合式双配位协同作用。结果表明催化剂形成了固体超强酸和羟基结构。

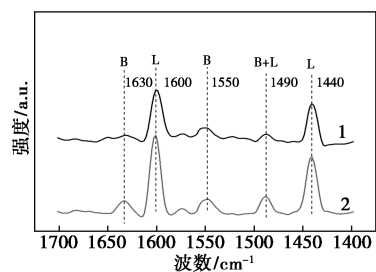


1—S₂O₈²⁻/CeO₂-600;2—S₂O₈²⁻/CeO₂-RF

图 4 催化剂 FT-IR 谱图

2.4 Py-IR 分析

对 2 种催化剂中吸附的吡啶进行红外光谱分析,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,1 550 cm⁻¹和 1 630 cm⁻¹处的谱带为 Brönsted 酸位点;1 440 cm⁻¹和 1 600 cm⁻¹处的谱带属于 Lewis 酸位点;1 490 cm⁻¹左右的谱带对应于 Brönsted 酸位和 Lewis 酸位^[27]。2 种催化剂的酸中心数量如表 1 所示。用 600℃ 焙烧的 S₂O₈²⁻/CeO₂-600 催化剂 Brönsted 酸和 Lewis 酸的数量分别为 4.55 μmol/g 和 9.87 μmol/g。而用射频辉光放电等离子体制备的 S₂O₈²⁻/CeO₂-RF 催化剂 Brönsted 酸和 Lewis 酸的数量均有所增加,分别为 9.05 μmol/g 和 13.70 μmol/g。



1—S₂O₈²⁻/CeO₂-600;2—S₂O₈²⁻/CeO₂-RF

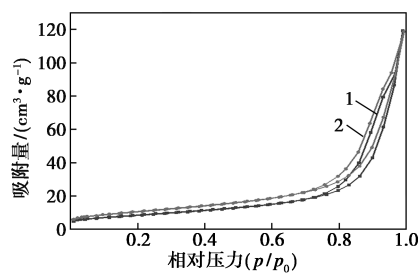
图 5 吡啶红外光谱

表 1 催化剂的酸中心数量 μmol/g

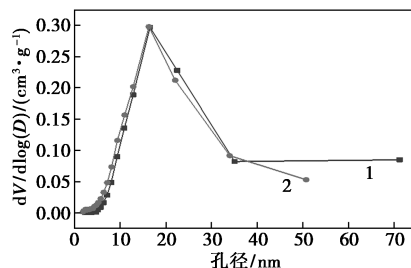
名称	B 酸	L 酸	总酸量
S ₂ O ₈ ²⁻ /CeO ₂ -600	4.55	9.87	14.42
S ₂ O ₈ ²⁻ /CeO ₂ -RF	9.05	13.70	22.75

2.5 BET 分析

2 种不同催化剂的氮气吸脱附曲线如图 6 所示。由图 6(a)可知,2 种催化剂均呈现经典的 IV 型等温线,且具有滞后环,这是介孔结构的特征。从图 6(b)可知,2 种催化剂的孔主要分布在 20 nm 左右。催化剂的孔结构性质的如表 2 所示。从表 2 中可以看出,S₂O₈²⁻/CeO₂-600 和 S₂O₈²⁻/CeO₂-RF 催化剂的比表面积分别为 31.3 m²/g 和 39 m²/g,相较于 S₂O₈²⁻/CeO₂-RF 的比表面积更大,这有利于 Ce 与更多的 S₂O₈²⁻ 颗粒结合形成更多的酸位点,有利于形成超强酸结构,从而使催化剂具有更高的活性^[28]。S₂O₈²⁻/CeO₂-600 和 S₂O₈²⁻/CeO₂-RF 催化剂的孔径分别为 21.8 nm 和 17.7 nm,这是由于高温焙烧导致部分微孔坍塌形成大孔以及高温使晶粒长大造成的^[6]。结果表明,射频辉光放电等离子体能有效提高催化剂的比表面积,并且能阻止晶粒长大,这与 XRD 和 SEM 分析结果保持一致。



(a) 催化剂氮气吸附-解吸测量等温线



(b) 孔径分布

1—S₂O₈²⁻/CeO₂-600;2—S₂O₈²⁻/CeO₂-RF

图 6 氮气吸附-解吸测量等温线及其孔径分布

表 2 催化剂的孔结构参数

名称	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
S ₂ O ₈ ²⁻ /CeO ₂ -600	31.3	0.18	21.8
S ₂ O ₈ ²⁻ /CeO ₂ -RF	39.0	0.18	17.7

2.6 催化剂活性评价

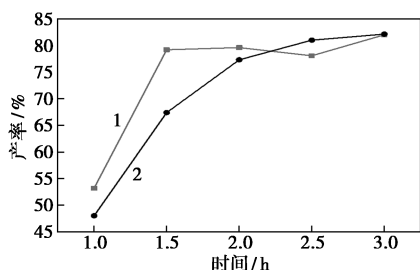
利用色氨酸与甲醇酯化反应的酯化率来评价催化剂的活性。取 0.505 g 色氨酸和 20 mL 甲醇放入

机械搅拌高压反应釜釜体内,加入 0.05 g 催化剂,再向反应釜中充入 1 MPa 的氮气。反应釜在 150°C 条件下反应,分别在 1、1.5、2、2.5、3 h 间歇取样,在高效液相色谱仪中检测色氨酸甲酯的浓度,计算产率:

$$Y = [(c \cdot v) / (M \cdot n \cdot 1000)] \times 100 \quad (2)$$

式中: Y 为产率,%; C 为色氨酸甲酯实际浓度, mg/mL; V 为甲醇体积, mL; M 为色氨酸甲酯分子量; n 为色氨酸物质的量, mol。

计算得出 2 种不同催化剂参与酯化反应的酯化率如图 7 所示。由图 7 可知,在 $S_2O_8^{2-}/CeO_2-600$ 和 $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$ 两种催化剂上,在反应 3 h 后色氨酸甲酯的产率都达到了 82%,但在 $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$ 上的反应速率更快,反应 1.5 h 就能达到反应平衡。



1— $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$; 2— $S_2O_8^{2-}/CeO_2-600$

图 7 色氨酸甲酯的产率

3 结论

(1) 采用过量浸渍法在 CeO_2 上负载 $S_2O_8^{2-}$, 离心干燥后分别用 600°C 焙烧和射频辉光放电等离子体处理前驱体, 得到 $S_2O_8^{2-}/CeO_2-600$ 和 $S_2O_8^{2-}/CeO_2-RF$ 两种固体超强酸催化剂, 相较而言, 射频辉光放电等离子体处理后的催化剂催化活性更高, 酯化速率更快。

(2) 射频辉光放电等离子体能有效提高催化剂的比表面积, 减小催化剂粒径, 有效改善高温焙烧导致的团聚现象。

(3) 射频辉光放电等离子体替代焙烧处理后, 改善了酸根与 CeO_2 载体的配位协同作用, 能有效增加催化剂表面的酸中心数量, 并最终有效提高催化剂的活性。

参考文献

[1] 陈焕章, 张悦, 冯雪, 等. SO_4^{2-}/M_xO_y 型固体超强酸催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(16): 1759-1809.
[2] Makoto, Hino, Sakari, et al. Solid catalyst treated with anion. 2. reactions of butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated

with sulfate ion. solid superacid catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 1979, 101(21): 6439.
[3] 刘焘, 李利军, 黄文艺, 等. 固体超强酸催化剂 $SO_4^{2-}/高岭土$ 制备乙酰丙酸[J]. 化工进展, 2013, 32(16): 1300-1306, 1319.
[4] 郑爱华, 李为民, 任庆功, 等. 固体超强酸 SO_4^{2-}/ZrO_2 催化合成十二烷二酸二异辛酯[J]. 现代化工, 2014, 34(16): 99-102.
[5] 陈桂, 康霞, 谭晓婷, 等. SO_4^{2-}/M_xO_y 型固体超强酸的改性及应用进展[J]. 现代化工, 2018, 38(16): 43-48.
[6] 张孔远, 张朋伟, 杨光, 等. $Pt-SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ 固体超强酸催化剂的研究[J]. 石油炼制与化工, 2020, 51(16): 33-40.
[7] Li P, Gu Y, Yu Z, et al. TiO_2-SnO_2/SO_4^{2-} mesoporous solid superacid decorated nickel-based material as efficient electrocatalysts for methanol oxidation reaction[J]. Electrochimica Acta, 2019, 297(16): 864-871.
[8] Chen T Y, Chu X F, Hu K L. Superacid catalyst $SO_4^{2-}/ZrO_2-La_2O_3$ prepared by ultrasonic Co-precipitation and low temperature aging[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2009, 22(16): 322-326.
[9] Li J, Ma C, Zhu S, et al. A Review of recent advances of dielectric barrier discharge plasma in catalysis[J]. Nanomaterials (Basel), 2019, 9(16): 2-34.
[10] Patil B S, Cherkasov N, Lang J, et al. Low temperature plasma-catalytic NO_x synthesis in a packed DBD reactor: Effect of support materials and supported active metal oxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194(16): 123-133.
[11] 李佳奇, 马懿星, 王学谦, 等. 低温等离子体制备改性催化剂[J]. 真空科学与技术学报, 2020, 40(16): 1152-1161.
[12] Di L, Zhang J, Zhang X, et al. Cold plasma treatment of catalytic materials; a review[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2021, 54(16): 333001.
[13] Wang B, Xiong Y, Han Y, et al. Preparation of stable and highly active Ni/CeO_2 catalysts by glow discharge plasma technique for glycerol steam reforming[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 249(16): 257-265.
[14] Tiwari S, Caiola A, Bai X, et al. Microwave plasma-enhanced and microwave heated chemical reactions[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2020, 40(16): 1-23.
[15] Li Y, Jang B W L. Selective hydrogenation of acetylene over Pd/Al_2O_3 catalysts: Effect of non-thermal RF plasma preparation methodologies[J]. Topics in Catalysis, 2017, 60(16): 997-1008.
[16] Li J, Hu R, Qu H, et al. Radio-frequency thermal plasma-induced novel chainmail-like core-shell MoO_2 as highly stable catalyst for converting syngas to higher alcohols[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 249(16): 63-71.
[17] Hu X, Ma K, Sabbaghi A, et al. Mild acid functionalization of metal-organic framework and its catalytic effect on esterification of acetic acid with n-butanol[J]. Molecular Catalysis, 2020, 482(16): 110635.
[18] Li Y, Wang H, Zhang H, et al. Electrochemical DMS-mediated esterification of amino acids[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2021, 39(16): 3023-3028.
[19] Milina M, Mitchell S, Pérez-Ramírez J. Prospectives for bio-oil upgrading via esterification over zeolite catalysts[J]. Catalysis Today, 2014, 235(16): 176-183.
[20] Huang H, Dai Q, Wang X. Morphology effect of Ru/CeO_2 catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 158-159(16): 96-105.

(下转第 199 页)

的各经济指标排名均靠前;在技术维度上,方案十的设计拥有最大的制氢能力且配有换电站,补能时间短能力强;在管理维度上,此方案日服务车辆规模最大但员工需求最多,并且需要注意场站电池安全,防止因电池问题导致场站出现电氢连环安全事故,因此其管理难度要难于方案一、三、五;从综合来看,方案十的整体评价最优,有较好的应用的效果。

表5 各方案综合评价结果

名称	评价结果向量	评价等级	评价得分
方案一	[0.1622, 0.4379, 0.3339, 0.066]	良	72.30
方案三	[0.2712, 0.4388, 0.2485, 0.0415]	良	76.08
方案五	[0.2353, 0.4782, 0.2421, 0.0444]	良	75.74
方案六	[0.3792, 0.4727, 0.1418, 0.0063]	良	80.70
方案八	[0.435, 0.4489, 0.1161, 0]	良	82.03
方案十	[0.4915, 0.4171, 0.0842, 0.0071]	优	82.94

4 结语

通过针对充电-加氢综合能源站,设计了10种建设技术方案,并基于方案经济可行性及综合比选建立了技术经济综合评价模型,给出了多维度的方案相对性综合评价指标体系。结合案例,分析结果表明,在现有技术下,经济性最好的充电-加氢综合能源站为500 kg/d加氢规模的外供气氢与充电桩、换电站结合,相关企业建设此类综合能源站将拥有较好的经济效益。从综合评价角度来看,1000 kg/d加氢规模的外供气氢与充电桩、换电站结合的综合能源站评价最优,建议成为现阶段充电-加氢综合能源站的主要选型方向。

参考文献

- [1] 凌文,李全生,张凯.我国氢能产业发展战略研究[J].中国工程科学,2022,24(3):80-88.
 [2] 中国氢能联盟.中国氢能及燃料电池产业白皮书2020[R].

(上接第193页)

- [21] 潘如政,臧子豪,黄邦斗,等.微波等离子体辅助溶胶-凝胶法制备Ni/CeO₂催化剂及其甲烷干重整催化性能[J].高压技术,2021,47(16):3696-3704.
 [22] Song H, Cui H, Song H, et al. The effect of Zn-Fe modified S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst for n-pentane hydroisomerization[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 42(16):3029-3038.
 [23] Zhao Q, Meng S, Wang J, et al. Preparation of solid superacid S₂O₈²⁻/TiO₂-exfoliated graphite (EG) and its catalytic performance[J]. Ceramics International, 2014, 40(16):16183-16187.
 [24] Gu Y. Honeycomb-like mesoporous NiO-SnO₂/SO₄²⁻ solid superacid for the efficient reaction of methanol oxidation[J]. International

Journal of Electrochemical Science, 2020, (15):2481-2498.

- 北京:人民日报出版社,2021.
 [3] 段志祥,管坚,石坤.我国加氢站发展现状综述及问题分析[J].化工装备技术,2021,42(4):5-9.
 [4] 殷伊琳.我国加氢站发展现状及未来展望[J].天津化工,2021,35(2):3-5.
 [5] 许渝峰.加氢站行业发展的机遇与问题分析[J].当代石油石化,2020,28(9):34-37,43.
 [6] 周琼芳,张全斌.我国氢燃料电池汽车加氢站建设现状与前景展望[J].中外能源,2019,24(9):28-33.
 [7] 势银.中国加氢站产业发展蓝皮书2022[R].宁波:势银,2022.
 [8] Weinert J X, Shaojun L, Ogden J M, et al. Hydrogen refueling station costs in Shanghai[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(16):4089-4100.
 [9] 李妍,常皓明,林世响,等.外供氢与现场制氢加氢站的氢气成本分析[J].煤气与热力,2022,42(3):26-29.
 [10] 周莎,刘福建.基于全生命周期的加氢站成本收益评估[J].重庆理工大学学报:自然科学,2019,33(7):58-65.
 [11] Reddi K, Elgowainy A, Rustagi N, et al. Impact of hydrogen refueling configurations and market parameters on the refueling cost of hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(34):21855-21865.
 [12] Micena R P, Llerena-Pizarro O R, de Souza T M, et al. Solar-powered hydrogen refueling stations: a techno-economic analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(3):2308-2318.
 [13] 郑玉华,卞安娜,刘兆军.基于蒙特卡洛模拟方法的加氢站投资风险[J].天然气与石油,2022,40(3):138-146.
 [14] 熊亮,纪钦洪,丁一,等.合建式加氢站技术规范分析及建议[J].现代化工,2021,41(11):9-11.
 [15] 王江涛.多种形式加氢合建站建设优化与技术研究[J].现代化工,2022,42(1):7-12.
 [16] 赵青松,郝蕴华,胡周海.液氢汽化加氢加气合建站工艺设计方案[J].分布式能源,2022,7(4):64-73.
 [17] 张旭.油氢合建加氢站建设与设计规范探讨[J].现代化工,2021,41(7):19-25.
 [18] 张彦纯.各类加氢站及加氢合建站的建站模式及特点[J].上海煤气,2022,(1):9-13,17.
 [19] 洗静江,林梓荣,赖永鑫,等.加氢站工艺和运行安全[J].煤气与热力,2017,37(9):51-56.
 [20] 中华人民共和国住房和城乡建设部.《市政公用设施建设项目经济评价方法与参数》[M].北京:中国计划出版社2008.■
 [25] Song H, Zhao L, Wang N, et al. Isomerization of n-pentane over La-Ni-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid superacid catalysts: Deactivation and regeneration[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 526(16):37-44.
 [26] 马惠琴.La改性固体超强酸S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃的制备及催化性能研究[J].材料导报B,2014,28(16):48-64.
 [27] Yin H L, Tan Z Y, Liao Y T, et al. Application of SO₄²⁻/TiO₂ solid superacid in decontaminating radioactive pollutants[J]. Journal of environmental radioactivity, 2006, 87(16):227-235.
 [28] 戴和坤,宋华,秦浩.金属改性固体超强酸催化剂的制备及催化性能研究[J].能源化工,2020,41(16):15-19.■