

射频等离子体改性制备 $S_2O_{2-8}/SnO_2-Al_2O_3$ 固体超强酸催化剂的研究

张旭东¹, 李秀兰^{1*}, 朱长辉², 田保河², 朱文超^{2*}

(1. 四川轻化工大学机械工程学院, 四川 宜宾 644005;

2. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205)

摘要:采用低温陈化法制备 $S_2O_{2-8}/SnO_2-Al_2O_3$ 固体超强酸催化剂, 利用射频等离子体技术对其进行改性后催化 L-酪氨酸与甲醇的酯化反应。利用 Hammett 指示剂法、XRD、HRTEM、BET、FT-IR、Py-IR 和 NH_3 -TPD 等对改性前后的催化剂进行表征。结果表明, 经射频等离子体改性后的催化剂颗粒分散性更好、粒径更小(4.32 nm)、比表面积更大(104.4 m^2/g)、总酸量更高(142.9 $\mu mol/g$)。在温度为 180°C、压力为 1 MPa 的条件下, 射频等离子体改性后的催化剂催化 L-酪氨酸甲酯化反应 6 h 后 L-酪氨酸甲酯产率可达 92%。

关键词: 固体超强酸; $S_2O_{2-8}/SnO_2-Al_2O_3$; 射频等离子体; 酯化反应

中图分类号: O69

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)07-0139-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.025

Preparation of $S_2O_{2-8}/SnO_2-Al_2O_3$ solid superacid catalyst via radio frequency plasma modification

ZHANG Xu-dong¹, LI Xiu-lan^{1*}, ZHU Chang-hui², TIAN Bao-he², ZHU Wen-chao^{2*}

(1. School of Mechanical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Yibin 644005, China;

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

Abstract: $S_2O_{2-8}/SnO_2-Al_2O_3$ solid superacid catalyst is prepared through a low temperature aging method, modified by radio frequency plasma technology and used for the esterification reaction between L-tyrosine and methanol. The catalysts before and after modification are characterized by means of Hammett indicator method, XRD, HRTEM, BET, FT-IR, Py-IR and NH_3 -TPD. The results show that compared with the catalyst before modification, the catalyst modified by radio frequency plasma has more uniform particle distribution, smaller average particle size (4.32 nm), larger specific surface area (104.4 $m^2 \cdot g^{-1}$), and higher total acid content (142.9 $\mu mol \cdot g^{-1}$). The yield of methyl L-tyrosine reaches 92% after the esterification reaction between L-tyrosine and methanol over the $S_2O_{2-8}/SnO_2-Al_2O_3$ modified by radio frequency plasma has performed for 6 h at 180°C, 1 MPa.

Key words: solid superacid; $S_2O_{2-8}/SnO_2-Al_2O_3$; radio frequency plasma; esterification reaction

目前工业中的酯化反应常用液体酸作催化剂, 这类催化剂虽具有催化活性高、成本低等优点^[1], 但也存在催化剂与产物难分离、污染环境和易腐蚀设备等缺点, 随着“绿色化工”的发展, 其使用范围越来越受限制。 SO_{2-4}/M_xO_y 型固体超强酸凭借催化活性好、无污染和可回收使用等优点而备受青睐^[2-3]。固体超强酸是指高于 100% H_2SO_4 酸强度的酸^[4], 即 Hammett 酸强度函数值 $H_0 < -11.93$, 其中 H_0 值越小表示酸性越强。自从 1979 年日本学者 Hino 首次发现 SO_{2-4}/M_xO_y 型固体超强酸后^[5], 其

现已广泛应用于烷基化、异构化和酯化等反应中^[6-7]。周甲丁等^[8]采用浸渍法制备了 SO_{2-4}/SiO_2-ZrO_2 催化剂用于催化合成季戊四醇正辛酸酯, 反应 6 h 后酯化率高于 98%, 催化剂重复使用 5 次后酯化率仍达 96.3%。卢兆有等^[9]采用共沉淀法制备了 $SO_{2-4}/ZrO_2-Al_2O_3$ 催化剂用于催化合成丙烯酸酯, 在反应温度为 120°C、反应时间为 8 h 下, 酯化收率达到 97% 以上。Zhu 等^[10]采用溶胶-凝胶法制备了 $SO_{2-4}-S_2O_{2-8}/SnO_2-Nd_2O_3$ 催化剂并用于催化 α -芳香族氨基酸的酯化, 反应 3 h 后酯化产率

收稿日期: 2023-11-01; 修回日期: 2024-04-28

基金项目: 四川省科技计划资助项目(2022YFG0289); 自贡市科技局重点科技计划项目(2018YYJC08); 四川轻化工大学人才引进项目(2018RCL12)

作者简介: 张旭东(1999-), 男, 硕士生, 研究方向为固体超强酸催化剂, onlyfaith44@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。

达 92%, 催化剂重复使用 5 次后酯化率仍达 80%。以上固体超强酸催化剂均采用高温焙烧作催化剂的后处理方式, 但高温焙烧会出现催化剂颗粒团聚、长大、孔道坍塌等问题, 导致其活性降低, 故对催化剂进行改性以提高其催化性能。

低温等离子体富集大量高能量电子、离子、激发态的原子和自由基等活性物质, 且高能电子具有较强还原性, 能够与催化剂表面基团发生相互作用改善催化剂性能^[9-10]。由于低温等离子体具有非热平衡的性质和在“高能低温”下诱导物理和化学反应的能力, 现已广泛应用于催化剂的制备及改性。与传统热力学方法制备催化剂相比, 等离子体改性可以提高催化剂的活性、选择性和寿命并缩短制备时间^[11-14]。其中射频等离子体 (Radio Frequency Plasma, RF Plasma) 是由高频放电电离低压气体产生^[15-16], 其在高频和低压下就能达到非平衡状态, 因此广泛应用于掺杂、刻蚀及表面清洁等材料表面处理^[17]。Leea 等^[18]采用 RF Plasma 制备了 Ni-CeO₂ 催化剂, 并用于催化甲烷部分氧化反应。结果表明, 前驱体粉末中含有高度结晶的 CeO₂ 载体, 表面 Ni 颗粒尺寸 < 50 nm, 在 550℃ 下连续反应 24 h, 甲烷转化率 > 70%, 但有轻微的积碳; 750℃ 时, 甲烷转化率超过 90%。王亚文等^[19]采用 RF Plasma 改性 MoN₂ 制备复合 MoO₂-MoN₂ 催化剂, 并考察了其在合成气制低碳醇反应中的催化性能, 结果表明, 在 350℃ 反应温度下, CO 转化率达到 32.7%, 醇选择性达到 34.03%, 醇类时空产率达到 79.5 mg/(g·h)。徐慧远等^[20]采用共浸渍法制备了 CuCo/γ-Al₂O₃ 催化剂, 应用 RF Plasma 对催化剂进行改性后用于催化 CO 加氢合成低碳醇。结果表明, 经 RF Plasma 改性后的催化剂活性组分分散度更高、晶粒尺寸更小、反应活性位更多, 相比未处理的样品 CO 加氢反应活性和低碳醇的时空产率显著提高。尽管 RF Plasma 在催化剂的制备及改性方面已有应用, 但在催化氨基酸的酯化反应方面却鲜有报道。王凯强等^[21]将 RF Plasma 改性后的 S₂O₂₋₈/CeO₂ 固体超强酸催化剂应用于色氨酸甲酯化反应, 在 150℃ 下反应 3 h 后产率达 82%, 但催化剂也存在颗粒尺寸较大、比表面积较小和酸量较低等不足。相较于单金属稀土氧化物 CeO₂, 双金属氧化物 SnO₂-Al₂O₃ 作为载体更加稳定、更具经济性, 且 SO₄²⁻/SnO₂ 在 SO₂₋₄/M_xO_y 型固体超强酸中的酸强度更高, 同时引入 Al 元素还可以稳定催化剂表面的硫物种, 增加催化剂的酸性, 提高其催化活性^[22]。

目前, 氨基酸酯广泛应用于医药化工^[23-24]、食品加工^[25-26]等行业, 但由于氨基酸的两性解离性质和空间位阻效应使其较难发生酯化反应^[27], 因此常需要催化剂参与反应。笔者采用低温陈化法制备了 S₂O₂₋₈/SnO₂-Al₂O₃ 固体超强酸催化剂, 应用 RF Plasma 技术进行改性后用于催化酪氨酸与甲醇的酯化反应, 考察了 RF Plasma 改性对催化剂晶粒形貌、晶粒尺寸、比表面积、酸量以及催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: L-酪氨酸 (L-Tyr, AR)、SnCl₄·5H₂O (AR)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS, AR)、CH₃COONH₄ (GR)、NH₃·H₂O (AR, 25%)、(NH₄)₂S₂O₈ (AR)、甲醇 (AR)、Al(NO₃)₃·9H₂O (AR)。

仪器: 机械反应釜 (MSC50-P5-T3-HC1-SV-R)、马弗炉 (GWM4-1200L7)、真空干燥箱 (LC-DZF-6050AB)、超声波破碎仪 (VXC800)、离心机 (TG16-WS)、油浴锅 (DF-101S)、材料 ICP 处理系统。

1.2 催化剂的制备

按 $n(\text{Sn}) : n(\text{Al}) = 9 : 1$ 称取一定量的 SnCl₄·5H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 溶于去离子水配制成 5% SnCl₄ 溶液, 按溶液与 SDBS 质量比为 500 : 1 加入 SDBS, 在强烈搅拌下缓慢滴加 25% 的氨水调节溶液 pH=9, 搅拌 30 min。将沉淀于 0℃ 下陈化 24 h, 用 4% CH₃COONH₄ 溶液将沉淀离心 (10 000 r/min, 15 min) 洗涤至 pH=7, 再用酒精洗涤 2 次, 110℃ 真空干燥 6 h, 最后研磨过 60 目标准筛得到前驱体粉末。

部分前驱体用 1.0 mol/L 的 (NH₄)₂S₂O₈ 溶液以 15 mL/g 的量浸渍 3 h, 过滤后于 110℃ 真空干燥, 最后在马弗炉中以 500、600、700℃ 焙烧 4 h, 即可得到 S₂O₂₋₈/SnO₂-Al₂O₃ 固体超强酸, 分别记作 SSA-500、SSA-600、SSA-700; 部分前驱体置于材料 ICP 处理系统中进行 RF Plasma 改性, 处理条件: 射频功率为 100 W, Ar 流速为 0.5 L/min, 时间为 30 min。浸渍步骤同上, 最后在马弗炉中以 600℃ 焙烧 4 h, 得到 S₂O₂₋₈/SnO₂-Al₂O₃-RF 固体超强酸, 记作 SSA-RF-600。

1.3 催化剂的表征

采用 Hammett 指示剂法测定样品的酸强度, 将样品干燥后分别置于试管内加入干燥苯和指示剂

3-硝基甲苯(3-NT)、2,4-二硝基氟苯(2,4-DNFB),置于油浴锅内(60℃,90 min),观察样品表面颜色变化。采用 Rigaku Smart Lab 3kW 型 X-射线衍射仪测试样品的晶体结构,Cu 靶 $K\alpha$ 射线,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $20 \sim 80^\circ$ 。采用 TESNAI G2 F20 型透射电镜观察样品微观形貌。采用 TriStar II 3020 型比表面积和孔隙度分析仪测定样品的比表面积和孔结构参数。采用 Nicolet Nexus 10 型傅里叶红外光谱仪测定样品的红外光谱。采用 Nicolet 6700 型吡啶吸附红外光谱仪测定样品的吡啶吸附红外光谱。采用 TP-5080 型全自动多用吸附仪进行 NH_3 -程序升温脱附测定样品的酸量。

1.4 催化酯化反应

向反应釜中加入 50 mg 催化剂、0.002 5 mol 底物 Tyr 和 0.5 mol 甲醇。密封反应釜后用 N_2 吹扫排出空气,然后充入 1 MPa N_2 ,将反应釜加热至 180℃ 反应 6 h,间隔 1 h 取样。产物经 Agilent 1260 Infinity II 高效液相色谱仪(C18 柱,G7115 UV-DAD 检测器)进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 Hammett 指示剂法测定催化剂的酸强度

用 Hammett 指示剂法对 RF Plasma 改性前后的 2 种催化剂进行酸强度滴定,测定结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,2 种催化剂均能使指示剂发生变色,说明 2 种催化剂的酸强度 $H_0 \leq -14.5$,均小于浓 H_2SO_4 的酸强度 $H_0 = -11.93$,因此两者属于固体超强酸。

表 1 Hammett 指示剂法测定催化剂的酸强度

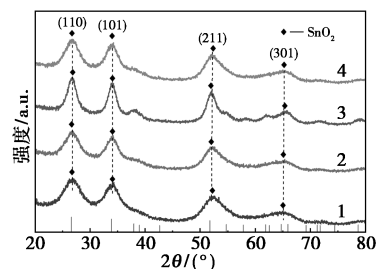
催化剂	3-NT	2,4-DNFB
H_0	-12.0	-14.5
SSA-600	+	+
SSA-RF-600	+	+

注: + 表示催化剂表面颜色由浅黄色变为黑色; - 表示催化剂表面颜色保持不变。

2.2 XRD 分析

催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可见,4 种催化剂均在 2θ 为 22.6° 、 33.8° 、 51.8° 和 65.4° 处出现四方晶型 SnO_2 的衍射峰,分别对应 SnO_2 的 (110)、(101)、(211) 和 (301) 晶面(JCPDS No. 41-1445),同时没有观测到 Al_2O_3 的衍射峰,这是由于 Al_2O_3 的掺杂量较低或其高度分散在催化剂表面未

单独成相。随着焙烧温度的升高, SnO_2 的衍射峰逐渐变得尖锐,而 RF Plasma 改性后催化剂的 SnO_2 衍射峰峰强度减弱并发生宽化,由 Scherrer 公式 $D = K/(\beta \cos \theta)$ 可知,衍射峰半峰宽越宽,晶粒尺寸越小^[28]。经计算可得 4 种催化剂的晶粒尺寸分别为 4.54、4.72、5.23 nm 和 7.90 nm,说明 RF Plasma 改性能够减小催化剂晶粒尺寸。



1—SSA-500;2—SSA-600;3—SSA-700;4—SSA-RF-600

图 1 催化剂的 XRD 谱图

2.3 HRTEM 分析

催化剂的微观形貌和粒径分布如图 2 所示。由图 2(a)可知,SSA-600 催化剂的颗粒分布比较集中,这是由于烧结效应导致催化剂晶粒长大而出现团聚现象;从图 2(c)可知,RF Plasma 改性后的 SSA-RF-600 催化剂颗粒分布更分散,说明其晶粒生长程度更低、晶粒尺寸更小。从图 2(b)、图 2(d)中可以看出,SSA-600 和 SSA-RF-600 催化剂的晶格间距为 0.26 nm 和 0.35 nm,分别对应 SnO_2 的 (101)、(110) 晶面,这与 XRD 中 SnO_2 标准卡片的晶格间距一致。通过 ImageJ 分析了 2 种催化剂的

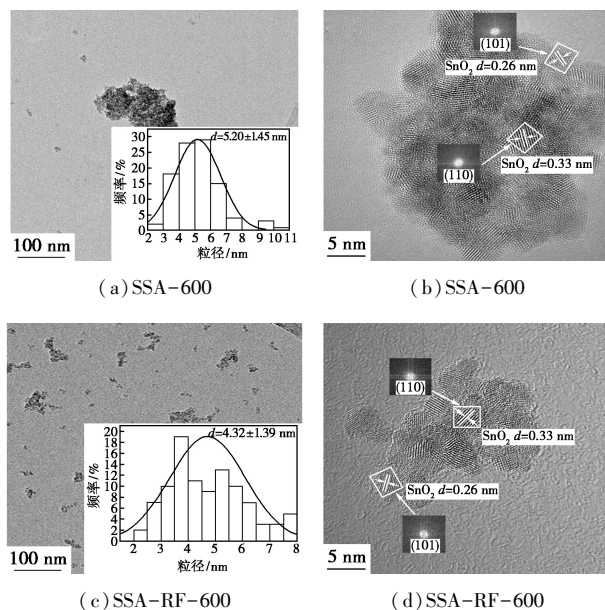


图 2 催化剂的微观形貌及粒径分析

粒径分布,SSA-600 和 SSA-RF-600 催化剂的平均粒径分别为 (5.20 ± 1.45) nm 和 (4.32 ± 1.39) nm,表明 RF Plasma 改性能改善催化剂颗粒的分散度并减小晶粒尺寸。

2.4 N₂ 吸附-脱附分析

催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布如图 3 所示。由图 3 可知,SSA-600 和 SSA-RF-600 催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线为 IV 型吸附-脱附等温线,表明材料中存在 2~50 nm 的介孔。2 种催化剂的吸附-脱附曲线中间存在 H2 型回滞环,且相对压力 $p/p_0=0.4 \sim 0.5$ 之间有明显的突跃,表明材料中的孔分布比较均匀^[29]。2 种催化剂的孔结构参数如表 2 所示。从表 2 中可以看出,SSA-600 和 SSA-RF-600 催化剂的比表面积分别为 102.1 m²/g 和 104.4 m²/g,孔径分别为 4.60 nm 和 3.83 nm;未改性的催化剂的孔径相对较大,这是因为高温焙烧导致部分微孔坍塌形成介孔。经 RF Plasma 改性后的催化剂比表面积更大,能够提供更多的活性位点,有利于催化剂形成超强酸结构,提高催化剂的酸性,进而提高催化剂的活性,同时还可以减少因高温焙烧而导致的孔坍塌。

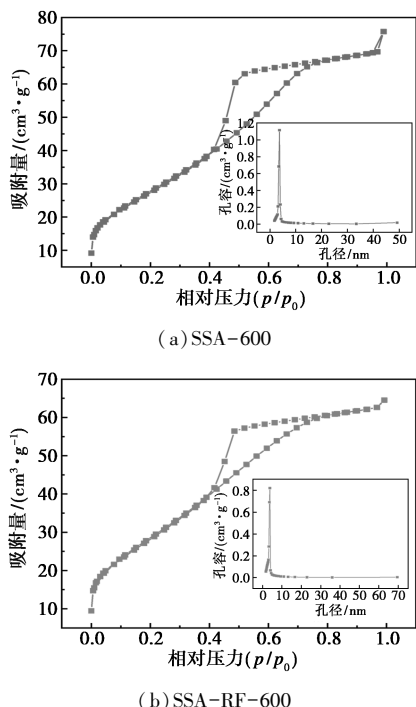


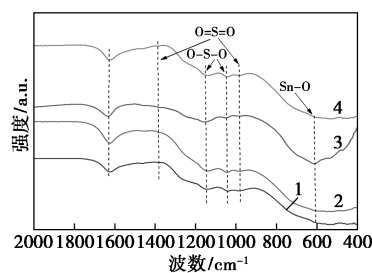
图 3 催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布

表 2 催化剂的孔结构参数

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
SSA-600	102.1	0.12	4.60
SSA-RF-600	104.4	0.10	3.83

2.5 FT-IR 分析

催化剂的 FT-IR 图谱如图 4 所示。由图 4 可知,1 640 cm⁻¹ 处的吸收峰为催化剂表面化学吸附水的弯曲振动峰^[22],610 cm⁻¹ 处附近的吸收峰与 Sn—O 的振动有关^[10]。在 900~1 400 cm⁻¹ 处的振动峰为 SO₂₋₄/M_xO_y 型固体超强酸的特征峰,其中 1 050 cm⁻¹ 和 1 140 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 O—S—O 的对称伸缩振动峰^[22],在 1 380 cm⁻¹ 和 985 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 O=S=O 的反对称伸缩振动峰^[30]。S₂O₂₋₈ 与金属离子常以螯合式或桥式双配位方式结合,其中桥式双配位 S=O 键的反对称伸缩振动峰在 1 200 cm⁻¹ 以下,螯合式双配位 S=O 键的反对称伸缩振动峰在 1 200 cm⁻¹ 以上^[31]。结果表明,4 种催化剂均负载了 S₂O₂₋₈,S₂O₂₋₈ 均以桥式和螯合式双配位与 Sn 结合,RF Plasma 改性不会改变其配位方式。

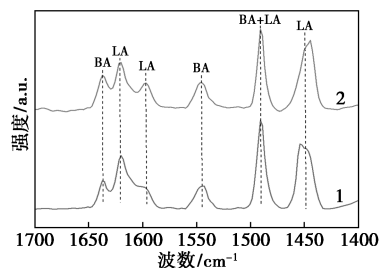


1—SSA-500;2—SSA-600;3—SSA-700;4—SSA-RF-600

图 4 催化剂的 FT-IR 谱图

2.6 Py-IR 分析

催化剂的 Py-IR 图谱如图 5 所示。由图 5 可知,1 450、1 590 cm⁻¹ 和 1 620 cm⁻¹ 处的谱带为 L 酸位点,1 545 cm⁻¹ 和 1 635 cm⁻¹ 处的谱带为 B 酸位点^[21-22],1 480 cm⁻¹ 左右的谱带为 B 酸和 L 酸位点的叠加谱带。2 种催化剂的酸量如表 3 所示。从表 3 中可以看出,SSA-600 和 SSA-RF-600 催化剂的 B 酸酸量分别为 36.6 μmol/g 和 43.2 μmol/g,L 酸酸量分别为 92.9 μmol/g 和 99.7 μmol/g。结果表



1—SSA-600;2—SSA-RF-600

图 5 催化剂的 Py-IR 谱图

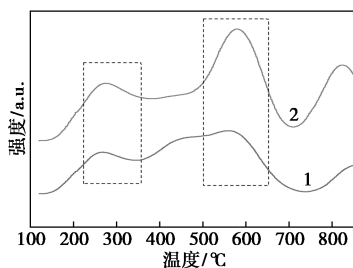
表3 催化剂的酸量

催化剂	$\mu\text{mol/g}$			BA/LA
	B 酸	L 酸	总酸量	
SSA-600	36.6	92.9	129.5	0.39
SSA-RF-600	43.2	99.7	142.9	0.43

明,经 RF Plasma 改性后能提高催化剂的 B 酸和 L 酸酸量,进而提高催化剂的总酸量,其中对 B 酸酸量的提高较为明显。

2.7 NH_3 -TPD 分析

催化剂的 NH_3 -TPD 谱图如图 6 所示。由图 6 可知,SSA-600 和 SSA-RF-600 催化剂均含有 2 个 NH_3 脱附峰,其中 250°C 左右的脱附峰对应弱酸中心, 550°C 左右的脱附峰对应强酸中心^[32-33]。对比 NH_3 脱附峰强度可知,RF Plasma 改性后的催化剂的酸中心数量明显增多,表明 RF Plasma 改性能够增加催化剂的酸中心数量,进而提高催化剂的酸性。

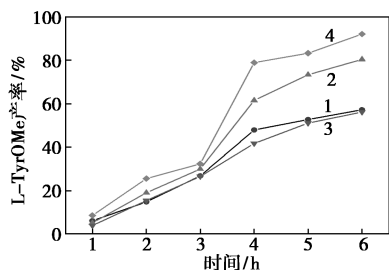


1—SSA-600;2—SSA-RF-600

图6 催化剂的 NH_3 -TPD 曲线

2.8 RF Plasma 改性对催化剂性能的影响

将催化剂分别用于催化 L-Tyr 与甲醇的酯化反应,考察其对 L-TyrOMe 产率的影响,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,4 种催化剂均能使 L-TyrOMe 产率随反应时间的延长而增加,同时发现 600°C 焙烧的催化剂性能更好,反应 6 h 后 L-TyrOMe 产率为 80.4%。这是由于焙烧温度过低时 (500°C) 活性组分与载体尚未形成稳定的超强酸结构,催化剂活性较低;而焙烧温度过高时 (700°C),



1—SSA-500;2—SSA-600;3—SSA-700;4—SSA-RF-600

图7 L-TyrOMe 产率

催化剂晶粒会逐渐长大,致使比表面积减小、活性位点减少,过高的温度也会使活性组分流失,导致催化剂活性降低^[34-36]。而 RF Plasma 改性后的催化剂性能最佳,反应 6 h 后 L-TyrOMe 产率为 92%。这是由于 RF Plasma 改性后的催化剂晶粒更小、比表面积更大、总酸量更高,因此显著提高了催化剂活性。

3 结论

采用低温陈化法制备了 $S_2O_{2-8}/SnO_2-Al_2O_3$ 固体超强酸催化剂,应用 RF Plasma 技术对催化剂进行改性并将其应用于催化 L-Tyr 甲酯化反应,得出以下结论:

(1) RF Plasma 改性能够改善催化剂颗粒分散度,减小晶粒尺寸,增大比表面积,提高总酸量。RF Plasma 改性后的催化剂颗粒分布更加均匀,粒径为 4.32 nm;比表面积为 $104.4 \text{ m}^2/\text{g}$;总酸量为 $142.9 \mu\text{mol/g}$ 。

(2) 在温度为 180°C 、压力为 1 MPa 下,RF Plasma 改性后的催化剂性能最佳,催化 L-Tyr 与甲醇的酯化反应 6 h 后 L-TyrOMe 产率可达 92%。

参考文献

- [1] 朱建良,付文雅,梁金花,等.酯化反应中 SO_{2-4} /氧化物固体超强酸催化剂的研究进展[J].南京工业大学学报(自然科学版),2018,40(6):117-123.
- [2] 陶贤平,刘志刚,鄢翼鹏,等.酯化反应催化剂的应用研究进展[J].云南化工,2012,39(4):15-18.
- [3] 林丹.酯化反应催化剂研究新进展[J].能源化工,2017,38(2):41-45.
- [4] 陈焕章,张悦,冯雪,等. SO_{2-4}/M_xO_y 型固体超强酸催化剂的研究进展[J].化工进展,2018,37(5):1795-1803.
- [5] Hion M, Arata K. Reactions of butane and isobutane catalysed by titanium oxide treated with sulphate ion. Solid superacid catalyst[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1979(24):1148-1149.
- [6] 翟德伟.氧化物掺杂 SO_{2-4}/SnO_2 固体超强酸上的酯化和酯交换反应研究[D].上海:复旦大学,2010.
- [7] 马允. SO_{2-4}/M_xO_y 型固体超强酸催化剂的研究进展[J].应用化工,2014,43(10):1879-1883,1890.
- [8] 周甲丁,贡肖,王志德,等.固体超强酸 SO_{2-4}/SiO_2-ZrO_2 催化合成季戊四醇正辛酸酯的研究[J].现代化工,2022,42(3):183-188.
- [9] 卢兆有,王洪国,毛志远,等.焙烧温度对固体超强酸 $SO_{2-4}/ZrO_2-Al_2O_3$ 催化合成丙烯酸酯的影响[J].石油学报(石油加工),2017,33(3):426-430.
- [10] Zhu C H, Wang K Q, Luo J, et al. Solid superacid $SO_{2-4}-S_2O_{2-8}/SnO_2-Nd_2O_3$ -catalyzed esterification of α -aromatic amino acids[J].

- Molecular Catalysis, 2023, 535: 112833.
- [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(12): 1152-1161.
- [12] 陈梦晗, 竺新波, 蔡宇翔, 等. 低温等离子体改性 Mn-CeO_x 催化剂强化甲硫醚催化氧化性能的机理[J]. 高电压技术, 2019, 45(2): 630-636.
- [13] 李壮, 底兰波, 于锋, 等. 冷等离子体强化制备金属催化剂研究进展[J]. 物理学报, 2018, 67(21): 40-51.
- [14] Liu C J, Vissokov G P, Jang-Ben W L. Catalyst preparation using plasma technologies[J]. Catalysis Today, 2002, 72(3): 173-184.
- [15] Banerjee I, Kumaran V, Santhanam V. Fabrication of electrodes with ultralow platinum loading by RF plasma processing of self-assembled arrays of Au@Pt nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2016, 27(30): 305401.
- [16] Xu L, Jiang Q Q, Xiao Z H, et al. Plasma-engraved Co₃O₄ nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(17): 5277-5281.
- [17] 苏风梅, 张达, 梁凤. 低温等离子体制备与改性纳米催化材料的研究进展[J]. 应用化学, 2019, 36(8): 882-891.
- [18] Lee M Y, Nam J S, Seo J H. Synthesis of Ni-CeO₂ catalyst for the partial oxidation of methane using RF thermal plasma[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(5): 743-749.
- [19] 王亚文, 侯亮, 屈皓, 等. 射频等离子体诱导合成 MoO₂-Mo₂N 复合催化剂及其在合成气制低碳醇中的应用[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2019, 47(1): 60-67.
- [20] 徐慧远, 储伟, 士丽敏, 等. 射频等离子体对合成低碳醇用 CuCoAl 催化剂的改性作用[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(2): 212-216.
- [21] 王凯强, 张旭东, 许德鑫, 等. 射频等离子体辅助制备 S₂O₂₋₈/CeO₂ 固体超强酸催化剂的研究[J]. 现代化工, 2023, 09(43): 189-193, 199.
- [22] 吴文莉, 万辉, 管国锋. 低温陈化法制备的 SO₄²⁻/SnO₂-Al₂O₃ 固体超强酸催化剂表征与评价[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(2): 259-263.
- [23] Krežmerová M. Amino acid ester prodrugs of nucleoside and nucleotide antivirals[J]. Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 2017, 17(10): 818-833.
- [24] Xiong J, Zhu H F, Zhao Y J, et al. Synthesis and antitumor activity of amino acid ester derivatives containing 5-Fluorouracil[J]. Molecules, 2009, 14(9): 3142-3152.
- [25] Vinod V T P, Sashidhar R B, Sarma V U M, et al. Comparative amino acid and fatty acid compositions of edible gums kondagogu (Cochlospermum gossypium) and karaya (Sterculia urens)[J]. Food Chemistry, 2010, 123(1): 57-62.
- [26] Sadovnikova M S, Belikov V M. Industrial applications of amino acids[J]. Russian Chemical Reviews, 1978, 47(2): 199.
- [27] Jiang H, Jin Y, Lin J. New progress in asymmetric synthesis of quaternary α -amino acids[J]. Mini-Reviews in Organic Chemistry, 2017, 14(6): 434-447.
- [28] Muniz F T L, Miranda M A R, Santos C M D, et al. The scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction[J]. Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances, 2016, 72(3): 385-390.
- [29] 金顶峰, 王新庆, 金红晓, 等. 硫酸化介孔氧化铝固体超强酸的制备和应用研究[J]. 材料工程, 2008(10): 223-227.
- [30] Zhao Q, Meng S M, Wang J, et al. Preparation of solid superacid S₂O₂₋₈/TiO₂-exfoliated graphite (EG) and its catalytic performance[J]. Ceramics International, 2014, 40(10): 16183-16187.
- [31] 马惠琴, 王卫, 马媛媛. La 改性固体超强酸 S₂O₂₋₈/ZrO₂-Al₂O₃ 的制备及催化性能研究[J]. 材料导报, 2014, 28(6): 48-52, 64.
- [32] Li W, Fan G L, Yang L, et al. Surface lewis acid-promoted copper-based nanocatalysts for highly efficient and chemoselective hydrogenation of citral to unsaturated allylic alcohols[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(7): 2337-2348.
- [33] Zhu C H, Wang H Y, Li H, et al. Selective hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over alloyed Cu-Ni encapsulated in biochar catalysts[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(24): 19556-19569.
- [34] 吴文莉, 万辉, 管国锋. 低温陈化法制备固体超强酸 SO₂₋₄/SnO₂-Al₂O₃ 催化剂[J]. 石油化工, 2010, 39(5): 548-552.
- [35] 张薛诗蕴, 袁善良, 刘照, 等. 焙烧温度对甲醇氧化制甲醛铁铜催化剂结构及性能的影响[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2021, 46(3): 35-40, 87.
- [36] 苏孟兴, 刘宏儒, 杨儒, 等. 固体酸 SO₂₋₄/SnO₂ 的表征及其催化水解反应性能[J]. 中国油脂, 2013, 38(8): 67-72. ■

(上接第 138 页)

- [12] 姜莉. 甲醇水相重整制氢原位还原苯乙酮制备 α -苯乙醇[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2007.
- [13] Costa D C, Bengoa J F, Marchetti S G, et al. Impact of the surface hydrophobicity/hydrophilicity ratio on the catalytic properties of Ni nanoparticles/MCM-41 system used in the hydrogenation of acetophenone[J]. Catalysis Today, 2020, 372: 20-26.
- [14] Kannapu, Hari P R, Suh Y W, et al. One-pot synthesis of ethylbenzene/1-phenylethanol and γ -butyrolactone from simultaneous acetophenone hydrogenation and 1,4-butanediol dehydrogenation over copper based catalysts: Effects of the support[J]. RSC Advances, 2017, 7(56): 35346-35356.
- [15] Bereta T, Mieczyska E, Ronka S, et al. Effect of solvent in the hydrogenation of acetophenone catalyzed by Pd/S-DVB[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(11): 5023-5048.
- [16] 于海波, 詹吉山, 李作金, 等. 一种苯乙酮加氢制 α -苯乙醇的催化剂及其制备方法与应用[P]. 中国: 115445629A, 2022-08-23.
- [17] 韩志波, 马宝利, 刘莱. 共沉淀法制备加氢脱硫催化剂机理及应用[J]. 炼油与化工, 2019, 30(1): 4-6.
- [18] 贺恒. Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂的制备及其脱氢反应研究[J]. 精细化工, 2011, 28(7): 675-679, 684.
- [19] 李双. 加氢脱硫催化剂的制备及性能研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2021.
- [20] 王冰. 尖晶石型镍铝催化剂对焦油模拟物的催化研究[J]. 资源节约与环保, 2016, 171(2): 44, 48. ■