

# HSO<sub>3</sub>-PAHAC 固体酸催化大豆油酯 交换合成生物柴油

徐泽杨, 毕淑娴, 詹海娟, 马宝军, 陈小燕, 刘万毅\*  
(宁夏大学化学与化工学院, 宁夏 银川 750021)

**摘要:** 利用扩孔活性炭聚苯胺并磺化制备氮掺杂碳基固体酸 (HSO<sub>3</sub>-PAHAC), 并将其用于催化大豆油与甲醇酯交换反应制备生物柴油。实验表明, 用氢氧化钾对宁夏当地太西煤活性炭扩孔, 得到高比表面积活性炭 (HAC), 进而使聚苯胺负载在 HAC 上, 并磺化制得新碳基固体酸 HSO<sub>3</sub>-PAHAC, 酸值为 1.84 mmol/L; 用该催化剂制备生物柴油, 当油醇质量比为 1:6, 固体酸催化剂的质量为大豆油质量的 2%、在 180℃ 下反应 4 h 生物柴油收率为 99.1%, 催化剂重复使用了 6 次, 收率为 90.0%。

**关键词:** 聚苯胺; 活性炭; 生物柴油

中图分类号: O621.2; O635.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)11-0093-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.11.021

## Synthesis of biodiesel from soybean oil esters catalyzed by HSO<sub>3</sub>-PAHAC solid acid

XU Ze-yang, BI Shu-xian, ZHAN Hai-juan, MA Bao-jun, CHEN Xiao-yan, LIU Wan-yi\*  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** Polyaniline supported on high specific surface area activated carbon (HAC) is sulfonated by HSO<sub>3</sub><sup>+</sup> to prepare N-doped carbon-based solid acid (HSO<sub>3</sub>-PAHAC). The prepared HSO<sub>3</sub>-PAHAC is used as catalyst for the production of biodiesel via the ester exchange reaction between soybean oil and methanol. According to the experiment results, HAC can be obtained by using potassium hydroxide to expand pores of the activated carbon based on local coal in Taixi of Ningxia. Then polyaniline is supported on the obtained HAC, which is further sulfonated into novel carbon-based solid acid HSO<sub>3</sub>-PAHAC with an acidic value of 1.84 mmol·L<sup>-1</sup>. The yield rate of biodiesel reaches 99.1% when the prepared HSO<sub>3</sub>-PAHAC is used as catalyst for the production of biodiesel, the mass ratio of soybean oil to methanol is 1:6, the dosage of HSO<sub>3</sub>-PAHAC catalyst is 2% that of soybean oil, the temperature is 180℃ and reaction time is 4 hours. After the catalyst has been used for 6 times, the yield of biodiesel stays 90% above.

**Key words:** polyaniline; activated carbon; biodiesel

生物柴油作为一种可持续的、无毒的生物降解燃料,能够在无须改装发动机的前提下应用到柴油汽车中,便于储存和运输<sup>[1]</sup>。相比于化石燃料,生物柴油的燃烧并不会释放出 SO<sub>2</sub> 等有害气体和芳香化合物等致癌物质<sup>[2]</sup>。与传统的化石燃料相比,生物柴油燃烧后 CO<sub>2</sub> 的排放量降低 14%, CO 的排放量降低 17%, 灰尘的排放量降低 22.5%<sup>[3]</sup>。所以,生物柴油的广泛使用可减少温室气体的排放,有助于防止雾霾的形成。

生物柴油主要合成方法是以植物油与低级醇(如甲醇)在酸或碱的催化下发生酯交换反应而制得相应的高级脂肪酸酯,通常形成 C12~C19 的高级脂肪酸甲酯 (FAME) 等高级脂肪酸烷基酯 (FAAE)<sup>[4-6,16]</sup>。传统的硫酸催化转化 FAME 的合成过程具有催化剂不可回收重复使用,成本高,对设备腐蚀严重等缺点。所以需要一种易于分离的异相

催化剂代替均相催化剂。而固体酸是一种优良的异相催化剂。2008 年, Dalai 课题组用硅胶负载硬脂酸锌固体酸 (ZS/Si, 催化剂质量分数为 3%) 作为催化剂催化餐厨废油转化成生物柴油,在 200℃ 下醇油比为 18:1, 收率为 98%<sup>[8]</sup>。路易斯酸催化剂的合成成本高,合成工艺复杂,而碳基固体酸廉价易得,是一类具有长远前景的固体酸。

碳基固体酸的磺酸基在高于 100℃ 的液相反应中或在有高级脂肪酸(高级脂肪酸可作为表面活性剂)的存在下容易脱离,因而降低了反应效率<sup>[10]</sup>。目前,期待得到一种较为稳定的高酸密度的碳基固体酸<sup>[11]</sup>。传统的碳基固体酸有煤基固体酸<sup>[13]</sup>、葡萄糖碳基固体酸<sup>[14]</sup>以及稠环芳烃碳基固体酸<sup>[15]</sup>,均有酸密度低,高温下磺酸基易脱离等缺点。而聚苯胺是一种廉价易得的高分子导电聚合物,故笔者将含有磺酸基的聚苯胺负载在活性炭上,制得新的

收稿日期: 2017-05-08

作者简介: 徐泽杨 (1991-), 男, 硕士研究生, 研究方向为绿色有机催化方法学研究, 709863358@qq.com; 刘万毅 (1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事绿色有机催化与污水处理研究, 通讯联系人, liuwuy@nxu.edu.cn。

廉价高效的固体酸催化剂,并应用于生物柴油的制备。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

大豆油,工业级,酸值为 195 mg(KOH)/g,江苏强林生物能源有限公司生产;甲醇(AR),西陇化工股份有限公司生产;浓硫酸(98%),南京化学试剂有限公司生产;苯胺;活性炭;1,2-二氯乙烷; $P_2O_5$ ; KOH; NaOH; 乙酸乙酯; NaCl; HCl;  $SO_3$ (由浓硫酸和  $P_2O_5$  于常温下混合搅拌 80℃ 冷凝收集制得);磺化试剂 A;  $SO_3$  分批加入 1,2-二氯乙烷溶剂中,得到 1.25 g/mL 的 1,2-二氯乙烷的  $SO_3$  溶液。粉碎机; KTL1400 管式炉,南京大学仪器厂生产; GCF 反应釜,大连自控设备厂生产; JA1003 电子天平,上海恒平科学仪器有限公司生产; 旋转蒸发器, RE-52C 型,巩义市予华仪器有限公司生产; SHZ-CB 型循环水式多用真空泵,巩义市予华仪器有限公司生产; WGL-30B 型电热鼓风干燥器,天津市泰斯特仪器有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 扩孔活性炭(HAC)的制备

取 5 g 活性炭,用粉碎机粉碎至 80~100 目以备使用,将上述粉碎好的活性炭材料与 20 g 的 KOH 固体 [ $m(AC):m(KOH)=1:4$ ] 仔细混合研磨后置于方舟中,以备下一步使用。将盛有活性炭和 KOH 固体混合物的刚玉方舟置于管式炉中,在 850℃ 高温下在  $N_2$  保护下煅烧 2 h 后,自然冷却。将煅烧后的固体用蒸馏水洗涤至中性,再用烘箱烘干(60℃),得到扩孔后的活性炭材料。

#### 1.2.2 扩孔活性炭负载聚苯胺(PAHAC)

取 50 mL 盐酸溶液(质量分数为 36%~38%)置于圆底烧瓶中,并加入 1.2.1 中准备好的扩孔活性炭材料。将圆底烧瓶置于低温反应器中,设置温度为 0℃,搅拌反应,直至体系温度介于 0~5℃。向反应体系中滴加重蒸后的苯胺 2 g(滴速控制在 2~5 s/滴),并搅拌使苯胺与活性炭材料在盐酸掺杂的体系内得以充分掺杂混合。搅拌 20 min 后,再向反应体系中滴加 2 mol/L 的过硫酸铵水溶液,低速搅拌 1 h 后静置 8 h,保持 0~5℃,使聚苯胺在活性炭表面进行聚合。

#### 1.2.3 $HSO_3$ -PAHAC 的制备

称取 0.4 g 聚苯胺负载扩孔活性炭固体酸催化剂,置于 2 mL 磺化剂 A(1.25 g/mL)中,60℃ 水浴加

热搅拌 4 h 进行磺化,得到催化剂  $HSO_3$ -PAHAC。采用以酚酞为指示剂的酸碱滴定法测定固体酸酸密度<sup>[12]</sup>,为 1.84 mmol/g。

### 1.3 生物柴油的制备

将 8 g 大豆油置于水热反应釜中,再取 48 g 甲醇加入到水热反应釜中,再加入 0.4 g  $HSO_3$ -PAHAC 催化剂。把密封好的水热反应釜置于 180℃ 烘箱中反应 4 h 后,自然降温冷却。待反应冷却至室温,先将得到的产物抽滤过滤出固体酸催化剂,再将滤液用 100 mL 的蒸馏水洗涤洗去过量甲醇和生成的甘油。用 3×20 mL 乙酸乙酯萃取水相,合并有机相并用饱和食盐水洗涤,并干燥有机相,用旋转蒸发器蒸出乙酸乙酯得到产物。

### 1.4 催化剂的表征及产品分析

利用日本 HITACHI 公司生产的 3400-I 型扫描电子显微镜观察碳基固体酸催化剂形态。利用美国麦克仪器公司生产的 ASAP2020M 型全自动比表面积及物理和化学吸附分析仪对催化剂进行 BET 表征。利用德国 Bruker 公司生产的 D8 FOCUS 型 X 射线粉末多晶衍射仪对催化剂进行微结构表征。利用天津鹏翔科技有限公司生产的 anapparatus PX200 型程序升温脱附装置对催化剂进行  $NH_3$ -TPD 表征;利用美国 Agilent 公司生产的 7890N 型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对产物组分进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 BET 分析

活性炭的 BET 分析结果如表 1 所示。

表 1 活性炭的 BET 分析

项目	$HSO_3$ -PANAC	PAHAC	HAC	AC
比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	7.83	14.34	216.48	34.26

由表 1 可以看出,活性炭未进行扩孔处理之前,活性炭的比表面积为 34.26  $m^2/g$ ;用强碱 KOH 对其进行扩孔处理后的比表面积达到了 216.48  $m^2/g$ ;而用聚苯胺对扩孔后的活性炭材料进行负载之后,其比表面积则降低至 14.34  $m^2/g$ ,这是由于负载聚苯胺之后,聚苯胺材料填充进扩孔活性炭材料孔结构而导致;而对 PAHAC 材料进行磺化后,其比表面积也进一步降低至 7.83  $m^2/g$ ,这是因为表面磺酸基极性较大,使得表面聚苯胺结构似的催化剂表面更加光滑。

### 2.2 FESEM 和 FI-IR

固体酸的 FESEM 表征结果如图 1 所示。

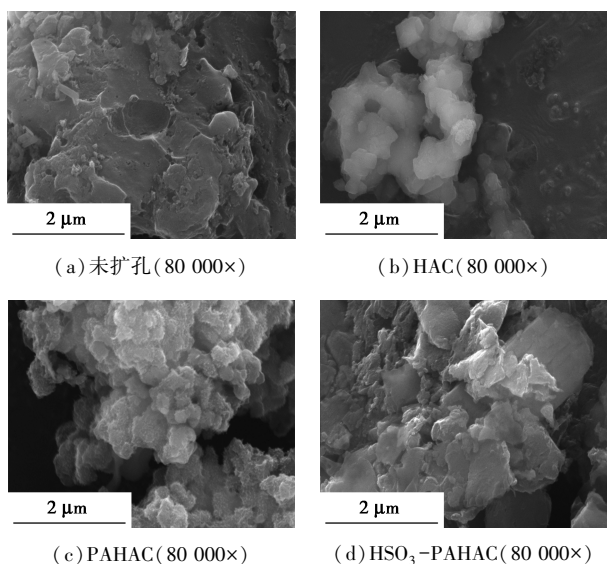


图1 固体酸的 FESEM 表征

由图 1(a)与图 1(b)可以发现,用氢氧化钾处理后的活性炭的表面更加平滑。这是因为用氢氧化钾处理后<sup>[12-15]</sup>,使得活性炭孔结构发生重构。原有的几百 nm 到 1  $\mu\text{m}$  直径的较大孔经过重整后变成了几十 nm 到几 nm 的微孔,而直径过小的空隙在 80 000 倍电镜下并不能显示出来。由图 1(c)可以看出,样品表面有着比较均匀的突刺,这是因为扩孔的活性炭材料则为聚苯胺生长提供了硬模板条件,使得聚苯胺沿着 HAC 的空内壁进行聚合,进而生长到孔外即活性炭的外表面,从而形成这种刺状结构。而从图 1(d)中可以看出,表面虽然有些粗糙但是也比磺化前的 PAHAC 表面更加平滑,这是由于磺酸基强极性基团使得材料表面的聚苯胺发生拉伸效应。

聚苯胺负载扩孔活性炭固体酸催化剂磺化前后的 IR 谱图如图 2 所示。

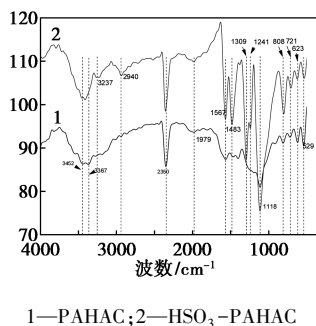


图2 催化剂磺化前后的 IR 谱图

由图 2 中可以看出,3 452、3 367  $\text{nm}^{-1}$  为 N—H 伸缩震动吸收峰,表明了聚苯胺结构中 N—H 键的存在,磺化前成宽带吸收,磺化后裂分清晰(清晰出

现 3 237  $\text{nm}^{-1}$ ),吸收宽度变窄。2 940  $\text{nm}^{-1}$  是苯环上 C—H 伸缩振动,但由于基线幅度大且苯环 C—H 为弱吸收峰,可能会导致 C—H 吸收峰与基线重叠。2 350  $\text{nm}^{-1}$  为  $\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}'$  结构中 C=C 双键的 C—H 键的伸缩振动吸收峰,该吸收峰强度大说明聚苯胺结构以氧化态聚苯胺形式存在。1 567、1 483  $\text{nm}^{-1}$  在负载磺酸基后强度明显增加并出现双重峰,符合二芳基季铵阳离子的 N—H 弯曲振动峰特征。1 309、1 241  $\text{nm}^{-1}$  为  $\text{S}=\text{O}$  键伸缩振动峰,也是磺酸基特征峰,该处吸收峰可证明 PAHAC 磺化成功制得  $\text{HSO}_3$ -PAHAC 固体酸。1 118  $\text{nm}^{-1}$  为碳骨架弯曲振动吸收峰。

### 2.3 固体酸表面 XPS、元素分析

PAHAC 磺化前后表面元素 XPS 分析如图 3 所示。

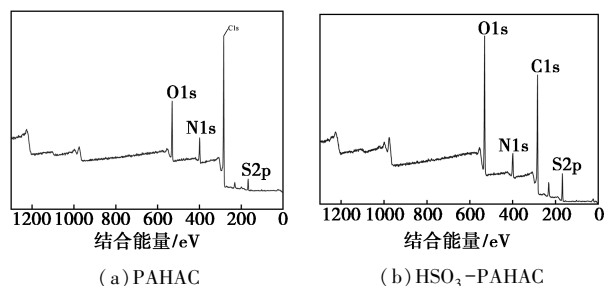


图3 PAHAC 磺化前后表面元素 XPS 图

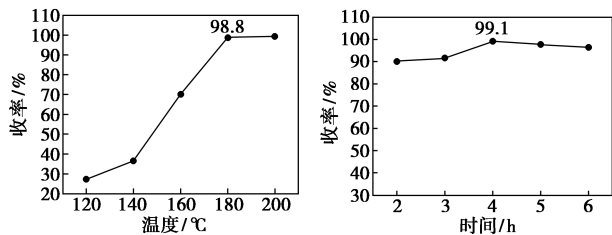
由图 3 可以看出,无论磺化前还是磺化后的催化剂, O1s、N1s、C1s、Cl2p、S2p 等单峰分别在 529.97、99.64、284.82、230.97、167.89 eV 被显示出来。其中, Cl2p 的来源是聚苯胺掺杂的盐酸中的 Cl,聚合后为盐酸掺杂状态,并未用碱洗至本征态,所以聚苯胺表面会有氯离子残留。N1s 则是聚苯胺的 N 元素, C1s 则是聚苯胺的骨架碳元素,经拟合积分计算得出 NC8.265 (磺化前)、NC6.373 (磺化后),很明显,磺化前后 C 元素相对质量分数减少,而减少的原因是由于磺化反应发生在聚苯胺的骨架碳上,磺化后的磺酸基遮盖住了骨架碳,故碳相对质量分数降低。磺化前的 S2p 单峰硫来源于聚苯胺聚合残留的过硫化物,而磺化后相对增加的硫元素则为磺化后增加  $-\text{SO}_3\text{H}$  基团,所以,磺化后硫元素质量分数应当扣除磺化前的相对质量分数,则磺化后可以计算得到通式  $\text{NC}_{6.373}\text{S}_{0.4075}$ ,可以粗略估计磺化结果:在固体酸表面上,至少 2 个苯胺单体碳骨架上会有 1 个磺酸基团,甚至 1 个苯胺单体骨架上会有 2 个磺酸基团。这也说明固体酸表面磺酸基分布相

对均匀,且有较强的酸性。

### 3 生物柴油制备的反应条件筛选

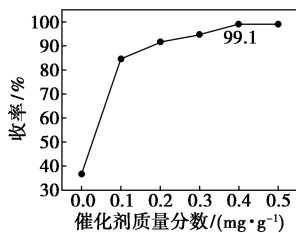
#### 3.1 不同条件对生物柴油的制备的影响

反应温度、反应时间、催化剂质量分数对生物柴油制备的影响如图 4 所示,大豆油与甲醇的质量比对生物柴油制备的影响如表 2 所示。



(a) 反应温度的影响

(b) 反应时间的影响



(c) 催化剂质量分数的影响

图 4 反应条件对生物柴油的制备的影响

表 2 大豆油与甲醇的质量比对生物柴油制备的影响

醇油质量比	1:3	1:6	1:9	1:12	1:15
收率/%	93.7	99.0	97.6	96.2	95.1

由图 4(a)可以看出,在温度为 180°C 时,4 h 可以得到最大收率 99.1%。在 120~180°C 之间,伴随反应温度升高,反应收率快速增加。当反应温度为 200°C 时,发现高聚物副产物,这是由于在 200°C 的高温条件下,产物中不饱和脂肪酸酯发生聚合现象得到了高聚物或者脱水缩合。

在反应温度为 180°C,分别加入 0.4 g 的固体酸催化剂,投入原料(油醇质量比为 1:6),考察反应时间对产率的影响,结果如图 4(b)所示。由图 4(b)可以看出,反应时间为 4 h 时,最佳收率为 99.1%,但是在反应 2 h 之后转化率基本不变,维持在 90% 左右。说明催化剂具有较好的催化性能。

由图 4(c)可以看出,在不使用催化剂时,反应转化率仅有 36%。而在按底物质量,加入 0.1 mg/g 固体酸催化剂后,收率几近 90%,所以 HSO<sub>3</sub>-PAHAC 对催化酯交换制备生物柴油反应具有良好的催化能力,因此对于生物柴油的制备,催化剂的添加至关重要。当催化剂的质量超过 0.2 g 时,收率

已经达到 90%,当催化剂加入量达到 0.4 g 时,收率近 100%。

按照笔者所述柴油制备方法,调控大豆油和甲醇的质量比,探究醇油质量比对反应的影响,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,大豆油和甲醇的质量比从 1:3 到 1:15,产率均在 90% 以上,说明油醇质量比并非影响收率的主要因素。当油醇质量比为 1:6 时,收率近 100%。

#### 3.2 催化剂的重复利用性

在反应温度为 180°C,反应时间为 4 h,反应时的油和醇的质量比为 1:6,回收使用的催化剂用量为 0.4 g 时,考察催化剂的重复性,结果如表 3 所示。

表 3 催化剂的重复利用性

催化剂循环次数	1	2	3	4	5	6	7
收率/%	93.3	91.1	91.3	90.8	90.4	88.4	78.5

由表 3 可以看出,催化不饱和脂肪酸的酯基转移的转化率也较高,1~5 次回收使用后,收率一直保持在 90% 以上,在此之后转化率明显有所下降,这是因为重复使用导致催化剂的磺酸基脱落,使得反应催化效果下降。但 7 次重复使用后,收率依然可以达到 80%,说明该催化剂还是有着一定的稳定性。

### 4 结论

将聚苯胺负载在扩孔活性炭表面并进行磺化后的固体酸催化剂,在以大豆油和甲醇为原料合成生物柴油的反应中有着的催化活性。在高温高压条件下,当油醇质量比为 1:6,催化剂质量为大豆油质量的 5%,反应温度为 180°C,加热 4 h 的条件下,转化率可以达到 99.1%,催化剂重复使用 5 次后,依然具有一定的催化活性。

#### 参考文献

- [1] Luque R, Lovett J C, Datta B, *et al.* Biodiesel as feasible petrol fuel replacement: A multidisciplinary overview [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(11): 1706-1721.
- [2] Phan A N, Phan T M. Biodiesel production from waste cooking oils [J]. *Fuel*, 2008, 87(17): 3490-3496.
- [3] Vibhanshu V, Karnwal A, Deep A, *et al.* Performance, emission and combustion, analysis of diesel engine fueled with blends of mahua oil methyl ester and diesel [R]. SAE Technical Paper, 2014.
- [4] Hara M, Yoshida T, Takagaki A, *et al.* A carbon material as a strong protonic acid [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(22): 2955-2958.

(下转第 98 页)

层状结构,层内是以七嗪环为基本单元,层与层之间依靠范德华力结合在一起。石墨可以剥离为石墨烯,石墨烯表现出优于石墨的性能,在相关研究领域引起研究者的广泛重视。受此启发,采用有效方法将体相  $g-C_3N_4$  剥离为二维的  $g-C_3N_4$  纳米片,期待其光催化性能的改善<sup>[6-7]</sup>。目前  $g-C_3N_4$  在光催化降解污染物<sup>[8-10]</sup>;净化空气<sup>[11-12]</sup>;光解水制氢<sup>[13-14]</sup>;光催化还原  $CO_2$  制备碳氢燃料<sup>[15-16]</sup> 等方面均开展了研究,但目前关于  $g-C_3N_4$  纳米片光催化抗菌方面的研究还未见报道,笔者拟在此方面进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三聚氰胺 [ $C_3N_3(NH_2)_3$ ]、硫酸 ( $H_2SO_4$ )、国药集团化学试剂有限公司生产;无水乙醇 ( $CH_3CH_2OH$ )、天津富宇精细化工有限公司生产;氯化钠 ( $NaCl$ )、天津市福晨化学试剂厂生产;以上试剂均为 AR 级。胰蛋白胨,上海伊卡生物技术有限公司生产;酵母提取物,OXOID 公司生产;琼脂粉,国药集团化学试剂有限公司生产;以上试剂为 BR 级。

样品的组成通过 X-射线粉末衍射仪 (D8 Focus 型,德国 Bruker 公司生产) 和红外光谱仪 (Frontier 型,美国 Perkin Elmer 公司生产) 检测;光学性能通过紫外可见分光光度计 (UV-3600 型,日本 Shimadzu 公司生产) 和荧光光谱仪 (F-7000 型,日本 Hitachi 公司生产) 检测;微观形貌通过透射电子显微镜 (G2 F20 S-TWIN 型,美国 FEI 公司生产) 检

测;比表面积通过比表面和孔分析仪 (NOVA 2000e 型,美国 Quantachrome 公司生产) 检测;瞬态光电流采用电化学工作站 (CHI660E 型,上海辰华公司生产) 检测;光催化抗菌过程的光源为 300 W Xe 灯。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 材料制备

体相  $g-C_3N_4$  的制备:将 10 g 三聚氰胺放入氧化铝陶瓷坩埚内,加盖后放入马弗炉中,控制升温速率为  $4^\circ C/min$ ,升至  $520^\circ C$  后保温 3 h,待自然冷却后研磨过筛,收集得到的黄色粉末即为  $g-C_3N_4$ 。

$g-C_3N_4$  纳米片的制备:取 1 g 制得的体相  $g-C_3N_4$  粉末,加入 20 mL 浓  $H_2SO_4$ ,磁力搅拌 2 h 后,离心洗涤至中性, $60^\circ C$  干燥 8 h 后收集,取收集的粉末样品 500 mg,加入 250 mL 乙醇和水的混合液(体积比为 1:1),超声 10 h 后 3 000 r/min 离心去除未剥离的  $g-C_3N_4$ ,上层悬浮液旋转蒸发去除溶剂,冷冻干燥后收集,最后制得的淡黄色粉末即为  $g-C_3N_4$  纳米片。

#### 1.2.2 光催化抗菌实验

以革兰氏阴性菌大肠杆菌 (*E. coli*) 和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 为模型细菌,研究制备的体相  $g-C_3N_4$  和  $g-C_3N_4$  纳米片的光催化抗菌性能。取 10 mL *E. coli* 或 *S. aureus* 培养液放入无菌离心管中,以 8 000 r/min 的速度离心 10 min,将离心后收集到的 *E. coli* 或 *S. aureus* 分散于生理盐水中,控制 *E. coli* 或 *S. aureus* 的浓度为  $10^8$  cfu/mL。分别取上述 *E. coli* 或 *S. aureus* 菌液 50 mL,放入三角瓶中,加入体相  $g-C_3N_4$  或  $g-C_3N_4$  纳米片,控制质量

(上接第 96 页)

- [5] Utlu Z, Koçak M S. The effect of biodiesel fuel obtained from waste frying oil on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions [J]. *Renewable Energy*, 2008, 33(8): 1936-1941.
- [6] Takagaki A, Toda M, Okamura M, et al. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid [J]. *Catalysis Today*, 2006, 116(2): 157-161.
- [7] Wang Y, Ou S, Liu P, et al. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 252(1): 107-112.
- [8] Jacobson K, Gopinath R, Meher L C, et al. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 85(1): 86-91.
- [9] Li W, Jiang Z, Ma F, et al. Design of mesoporous  $SO_4^{2-}/ZrO_2-SiO_2$  (Et) hybrid material as an efficient and reusable heterogeneous acid catalyst for biodiesel production [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(12): 2135-2138.

- [10] Zong M H, Duan Z Q, Lou W Y, et al. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(5): 434-437.
- [11] Shu Q, Zhang Q, Xu G, et al. Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(7): 1002-1008.
- [12] Melero J A, Grieken R V, Morales G, et al. Friedel crafts acylation of aromatic compounds over arenesulfonic containing mesostructured SBA-15 materials [J]. *Catalysis Communications*, 2004, 5(3): 131-136.
- [13] 吴之强, 詹海鹏, 马保军, 等. 煤基碳基固体酸的制备及其催化合成环己酮甘油缩酮 [J]. *现代化工*, 2016, (11): 133-136, 138.
- [14] 赵博, 胡尚连, 龚道勇, 等. 固体酸催化纤维素水解转化葡萄糖的研究进展 [J]. *化工进展*, 2017, (2): 555-567.
- [15] 潘奇林. 碳基固体酸催化剂的制备及催化性能评价 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [16] 乔仙蓉, 李福祥, 吕志平, 等. 固体超强酸  $SO_4^{2-}/SnO_2-SiO_2$  催化制备生物柴油的研究 [J]. *现代化工*, 2009, (S1): 293-296, 298. ■