

豆渣基固体酸的制备及催化大豆油的环氧化

刘 鹏¹, 谢梦姣¹, 罗德仪¹, 周 喜^{1,2}

(1. 邵阳学院 食品与化学工程学院, 湖南 邵阳 422000; 2. 豆制品加工技术与安全控制湖南省重点实验室, 湖南 邵阳 422000)

摘要: 为了促进豆渣的资源化利用, 以豆渣为原料, 通过同步炭化磺化法制备豆渣基固体酸催化剂, 并将其应用于催化合成环氧大豆油, 考察了磺化剂种类、磺化剂用量、磺化温度及磺化时间对豆渣基固体酸结构及催化性能的影响。结果表明: 以硫酸为磺化剂, 在硫酸与豆渣质量比 2:1、磺化温度 190 °C 和磺化时间 10 h 的条件下, 制备的豆渣基固体酸 BD-1-2 对大豆油的环氧化反应表现出较好的催化性能, 环氧大豆油的环氧值达到 6.30%; BD-1-2 在 200 °C 以内可保持热力学性质稳定; 扫描电镜结果显示, BD-1-2 结构中包含表面光滑的微球结构以及表面粗糙的无规则片状结构; BD-1-2 经 4 次使用后仍保持较好的催化性能。综上, 所制备的 BD-1-2 可应用于环氧大豆油的高效合成。

关键词: 豆渣; 固体酸; 环氧大豆油; 磺化剂

中图分类号: TQ645; TQ414

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2022)09-0108-06

Preparation of soybean dreg based solid acid and its catalytic epoxidation of soybean oil

LIU Peng¹, XIE Mengjiao¹, LUO Deyi¹, ZHOU Xi^{1,2}

(1. College of Food and Chemical Engineering, Shaoyang University, Shaoyang 422000, Hunan, China;

2. Hunan Provincial Key Laboratory of Soybean Products Processing and Safety Control, Shaoyang 422000, Hunan, China)

Abstract: In order to promote the resource utilization of soybean dreg, soybean dreg based solid acids were prepared by simultaneous carbonization and sulfonation using soybean dreg as raw material, and used as catalyst for the epoxidation of soybean oil. The effects of sulfonation agent type, sulfonation agent dosage, sulfonation temperature and sulfonation time on the structure and catalytic performance of soybean dreg based solid acid were investigated. The results showed that soybean dreg based solid acid (BD-1-2) prepared with sulfuric acid as sulfonation agent under the conditions of mass ratio of sulfuric acid to soybean dreg 2:1, sulfonation temperature 190 °C and sulfonation time 10 h, had better catalytic property for the epoxidation of soybean oil with epoxy value reaching 6.30%. The thermodynamic property of the BD-1-2 could be maintained stable up to 200 °C. The scanning electron microscopy results showed that the structure of BD-1-2 contained microspheres with smooth surface and irregular lamellar structure with rough surface. In addition, BD-1-2 still kept good catalytic performance after 4 runs. Therefore, BD-1-2 prepared can be applied to the efficient synthesis of epoxidized soybean oil.

Key words: soybean dreg; solid acid; epoxidized soybean oil; sulfonation agent

收稿日期: 2021-07-14; 修回日期: 2022-03-21

基金项目: 湖南省教育厅科学研究项目(19A444); 邵阳学院研究生科研创新项目(CX2020SY045)

作者简介: 刘 鹏(1996), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品加工副产物的综合利用(E-mail) 1226837692@qq.com。

通信作者: 周 喜, 副教授(E-mail) z_zhouxi@163.com。

环氧大豆油是一种无毒且性能优良的植物油基增塑剂, 可应用于食品和药品包装材料中。目前, 工业上主要以甲酸和双氧水为原料, 原位生成过氧甲酸, 再与大豆油发生环氧化反应合成环氧大豆油^[1]。在此工艺中, 催化剂是影响环氧大豆油合成

效率与质量的关键因素之一。工业上一般以硫酸为催化剂,合成效率高,但硫酸容易腐蚀设备,造成环境污染。因此,研究者开发了应用于大豆油环氧化反应的多种固体酸催化剂,如酸性树脂^[2-3]、固体超强酸^[4-5]、分子筛^[6-10]等。

生物质基固体酸^[11]是以生物质为原料通过炭化和磺化工艺制备的一类高效固体酸催化剂,已被广泛应用于酯化^[12-14]、水解^[15-16]、脱水^[17-18]、烷基化^[19]和环氧化^[20-21]等酸催化反应中。如:Yang等^[20]以蔗糖为原料,SBA-15为模板剂,制备了规整介孔碳基固体酸催化剂,并将其应用于煎炸废油的环氧化;随后,其又以葡萄糖为原料,十二烷基硫酸钠为磺化剂,通过水热法制备了凹形碳微球基固体酸催化剂,可使煎炸废油中双键的环氧化率达到57%^[21]。制备生物质基固体酸的原料主要包括葡萄糖、果糖、甘油、淀粉和纤维素等工业产品,也包括玉米芯、稻壳、甘蔗渣等农业废弃物^[22]。豆渣是豆制品加工行业的主要副产物,每年我国湿豆渣的产量超过2 000万t。大部分豆渣直接被丢弃,造成资源浪费并污染环境。豆渣的资源化利用已成为豆制品加工行业关注的焦点。文献[23]报道了豆渣可加工为食品和吸附剂等,但尚未见其应用于催化领域的报道。

本文首次探讨了豆渣基固体酸的制备及其催化合成环氧大豆油的性能。本文通过同步炭化、磺化法制备豆渣基固体酸并用于催化大豆油环氧化,以大豆油的环氧化值为指标,对炭化磺化工艺条件进行优化,以期开发适用于大豆油环氧化反应的生物质基固体酸催化剂以及豆渣的资源化利用提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆油、豆渣,市购。

甲酸、双氧水、硫酸、对甲基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、无水乙醇、氢氧化钠、丙酮、盐酸、酚酞、亚甲基蓝和溴百里香酚蓝等均为分析纯。

AUTOSORB IQ比表面积测试仪,HCT-1型微机差热天平,Nicolet-iS5傅里叶变换红外光谱仪,Sigma300扫描电镜,TP-5080化学吸附仪。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

豆渣基固体酸的制备:将豆渣与磺化剂按照设定比例加入装有去离子水的锥形瓶中(其中豆渣与水的质量比为1:20),超声分散30 min,再转移至配有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,升温至一定温度,反应一定时间后,冷却至室温,将固体物用水洗

至中性,干燥后即得豆渣基固体酸。将以硫酸、十二烷基苯磺酸和对甲基苯磺酸为磺化剂制备的豆渣基固体酸分别标记为BD-1-X、BD-2-X和BD-3-X(X为磺化剂与豆渣的质量比值)。

对照样品(水热处理豆渣)的制备:与豆渣基固体酸的制备方法相似,但不添加磺化剂。

淀粉基固体酸的制备:与豆渣基固体酸的制备方法相似,仅将豆渣替换为相同质量的淀粉,且以硫酸为磺化剂,硫酸与淀粉的质量比为2:1,制备的固体酸标记为S-1-2。

1.2.2 环氧大豆油的合成

将大豆油、甲酸和催化剂按照1:0.12:0.02的质量比加至带有搅拌回流装置的反应容器中,搅拌升温至70℃,通过蠕动泵匀速滴加与大豆油相同质量的双氧水(1 030 μL/min)。反应6 h后,冷却至室温,离心分离出固体催化剂,再将液相转移至分液漏斗,水洗至中性,离心分层后,将上层油状液体通过旋转蒸发去除水分,即得环氧大豆油。根据GB/T 1677-2008测定环氧大豆油的环氧化值。

1.2.3 催化剂表征

1.2.3.1 红外光谱分析

通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)表征催化剂的表面基团,波数范围设置在4 000~400 cm⁻¹之间。

1.2.3.2 比表面积

在AUTOSORB IQ比表面积测试仪上采用低温N₂吸-脱附法表征,并用BET公式计算催化剂的比表面积。

1.2.3.3 酸量

参照文献[22]采用滴定法检测豆渣基固体酸的总酸量及磺酸基含量。

(1)总酸量的测定:总酸量是指催化剂上的磺酸基、羧基以及羟基含量之和。准确称量0.05 g豆渣基固体酸催化剂于100 mL锥形瓶中,加入30 mL 0.01 mol/L的NaOH溶液,超声振荡30 min,使催化剂上的酸性基团与碱溶液反应完全,取出后过滤至锥形瓶中,滴加2~3滴酚酞指示剂,然后使用0.01 mol/L的HCl标准溶液滴定至滤液由粉红色变为无色。平行滴定3次,取平均值。按式(1)计算豆渣基固体酸催化剂的总酸量。

$$D = \frac{10 \times (0.03 - V)}{0.05} \quad (1)$$

式中:D为总酸量,mmol/g;V为消耗的0.01 mol/L HCl的体积,L。

(2)磺酸基含量的测定:磺酸基含量是指碳基

固体酸催化剂上单位质量所含酸中心的数量。准确称量 0.05 g 豆渣基固体酸催化剂于 100 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 1 mol/L 的氯化钠溶液,超声振荡 30 min,使豆渣基固体酸催化剂上的磺酸基团上的 H^+ 被 Na^+ 充分交换下来,取出后过滤至锥形瓶中,加 2~3 滴酚酞指示剂,然后使用 0.01 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定至滤液由无色变为浅红色且摇晃 30 s 后不变色。同时以去离子水代替氯化钠进行空白对照实验。按式(2)计算磺酸基含量。

$$d = \frac{10 \times (V_1 - V_2)}{0.05} \quad (2)$$

式中: d 为磺酸基含量, mmol/g; V_1 为消耗的 0.01 mol/L NaOH 的体积, L; V_2 为空白对照实验消耗的 0.01 mol/L NaOH 的体积, L。

1.2.3.4 强酸中心

采用 NH_3 程序升温吸-脱附法 (NH_3 -TPD) 测定豆渣基固体酸的强酸中心,以 $10^\circ C/min$ 从室温升温至 $650^\circ C$ 。

1.2.3.5 热重分析

采用 HCT-1 型微机差热天平表征催化剂的热失重,温度范围为室温至 $650^\circ C$,升温速率 $10^\circ C/min$ 。

1.2.3.6 表面形貌

采用 Sigma300 扫描电镜表征催化剂的表面形貌,铂金靶材。

1.2.4 数据处理

采用 Excel 进行数据分析,Origin 作图。每个实验平行测定 3 次,结果以“平均值 \pm 标准偏差”表示。

2 结果与结论

2.1 磺化剂种类对豆渣基固体酸结构与性能的影响

在磺化温度 $180^\circ C$ 、磺化时间 10 h 条件下进行磺化剂种类的考察。

2.1.1 对豆渣基固体酸结构的影响

图 1 为水热处理豆渣(BD)与豆渣基固体酸(BD-1-0.5、BD-2-0.5 和 BD-3-0.5)的红外光谱图。

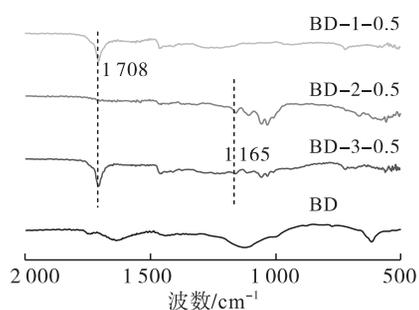


图 1 水热处理豆渣与豆渣基固体酸的红外光谱图

由图 1 可看出,与 BD 相比,BD-1-0.5 和 BD-3-0.5 在 1708 cm^{-1} 处出现了特征吸收峰,归属为 $C=O$ 的伸缩振动峰,BD-2-0.5 在 1708 cm^{-1} 处没有出现明显的吸收峰,这可能是因为 BD-2-0.5 表面的一 $COOH$ 等官能团含量较少。BD-2-0.5 和 BD-3-0.5 在 1165 cm^{-1} 处出现了特征吸收峰,归属为一 SO_3^- 的伸缩振动峰,BD-1-0.5 的一 SO_3^- 伸缩振动峰宽平,可能是谱峰重叠所致^[21]。

对 BD-1-0.5、BD-2-0.5 和 BD-3-0.5 的比表面积和酸量进行了测定,结果见表 1。

表 1 豆渣基固体酸的比表面积、总酸量及磺酸基含量

催化剂	比表面积/ (m^2/g)	总酸量/ (mmol/g)	磺酸基含量/ (mmol/g)
BD-1-0.5	4.786 ^a	3.33 \pm 0.02 ^a	0.06 \pm 0.00 ^a
BD-2-0.5	1.624 ^c	1.74 \pm 0.03 ^c	0.02 \pm 0.00 ^c
BD-3-0.5	2.290 ^b	3.07 \pm 0.04 ^b	0.05 \pm 0.00 ^b

注:表中同列数据右肩不同小写字母表示差异显著($p < 0.05$)

由表 1 可看出,磺化剂的种类对豆渣基固体酸的比表面积、总酸量及磺酸基含量均具有显著影响。其中,以硫酸为磺化剂制备的 BD-1-0.5 具有相对较高的比表面积、总酸量及磺酸基含量。与文献[11]报道的生物质基固体酸相比,豆渣基固体酸的磺酸基含量并不高,但总酸量较高,BD-1-0.5 和 BD-3-0.5 的总酸量均超过了 3 mmol/g。根据 NH_3 -TPD 表征结果(图 2)可知,BD-1-0.5、BD-2-0.5 和 BD-3-0.5 都存在强酸中心(脱附温度 $> 310^\circ C$)和弱酸中心(脱附温度 $150 \sim 300^\circ C$)。BD-1-0.5 和 BD-3-0.5 的脱附峰面积相当,均高于 BD-2-0.5 的,表明 BD-1-0.5 和 BD-3-0.5 的表面总酸量高于 BD-2-0.5,这与滴定法检测结果一致。

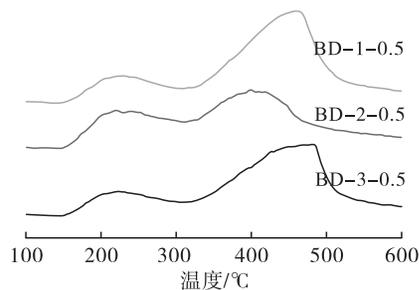


图 2 豆渣基固体酸的 NH_3 -TPD 表征结果

2.1.2 对豆渣基固体酸催化性能的影响

分别以 BD-1-0.5、BD-2-0.5 和 BD-3-0.5 为催化剂,按 1.2.2 方法合成环氧大豆油,考察

磺化剂种类对豆渣基固体酸催化性能的影响,结果见图3。

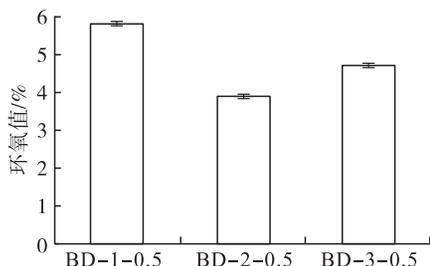


图3 磺化剂种类对豆渣基固体酸催化性能的影响

从图3可知:以硫酸为磺化剂制备的豆渣基固体酸BD-1-0.5表现出最优的催化性能,环氧大豆油的环氧值为5.83%;以对甲基苯磺酸为磺化剂制备的豆渣基固体酸BD-3-0.5催化性能次之;以十二烷基苯磺酸为磺化剂制备的豆渣基固体酸BD-2-0.5催化性能相对较差,环氧大豆油的环氧值仅为3.88%。这可能与豆渣基固体酸的比表面积和总酸量有关。综上,选择硫酸为磺化剂。

2.2 磺化剂用量对豆渣基固体酸酸量及催化性能的影响

在磺化温度为180℃、磺化时间为10 h条件下进行磺化剂用量的考察。

2.2.1 对豆渣基固体酸酸量的影响

以硫酸为磺化剂,考察磺化剂用量(硫酸与豆渣质量比)对豆渣基固体酸磺酸基含量与总酸量的影响,结果如图4所示。

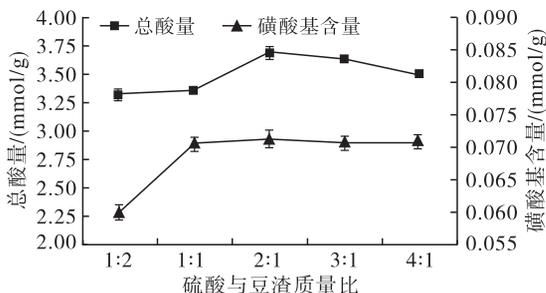


图4 豆渣基固体酸的总酸量及磺酸基含量

由图4可看出,当硫酸与豆渣质量比超过1:1时,豆渣基固体酸的磺酸基含量基本保持不变,但总酸量呈现先升高后降低的趋势。当硫酸与豆渣质量比为2:1时,豆渣基固体酸BD-1-2的总酸量达到最大,为3.75 mmol/g。

2.2.2 对豆渣基固体酸催化性能的影响

以硫酸为磺化剂,改变磺化剂用量,按1.2.1方法制备豆渣基固体酸,并以其为催化剂,按1.2.2方法合成环氧大豆油,考察磺化剂用量对豆渣基固体酸催化性能的影响,结果如图5所示。

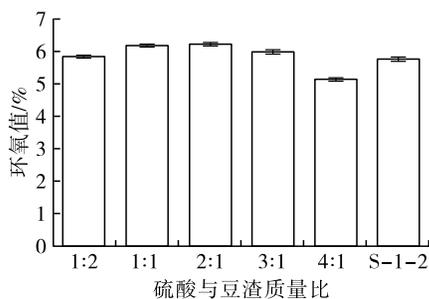


图5 磺化剂用量对豆渣基固体酸催化性能的影响

由图5可看出,随着硫酸与豆渣质量比由1:2提高至2:1时,环氧大豆油的环氧值由5.83%上升至6.22%。继续提高硫酸与豆渣质量比至4:1,环氧大豆油的环氧值反而下降至5.14%。硫酸与豆渣质量比在2:1时,环氧大豆油的环氧值大于6.0%,符合HG/T 4386—2012对环氧大豆油环氧值大于或等于6.0%的要求,且其催化环氧化效果优于淀粉基固体酸S-1-2。

对催化性能最佳的豆渣基固体酸BD-1-2的热稳定性进行表征,结果如图6所示。

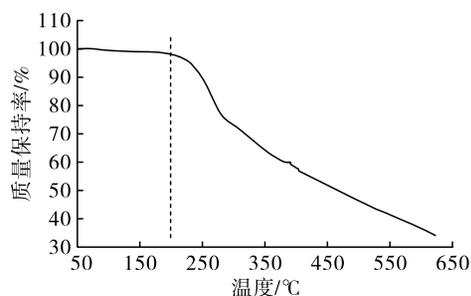


图6 BD-1-2的热重分析

由图6可看出,当温度低于200℃时,BD-1-2仅出现了轻微失重,这是脱去BD-1-2表面吸附水所致。当温度超过200℃后,BD-1-2开始发生较显著的失重,归因于磺酸基等酸性基团的脱落以及碳材料的氧化分解。上述结果表明,BD-1-2在200℃以内可保持热力学性质稳定,高于大豆油的环氧化反应温度(70℃)。

图7为水热处理豆渣(BD)和BD-1-2的扫描电镜图。由图7可知,水热处理豆渣主要呈无规则的片状或块状结构,表面较光滑,而BD-1-2包含表面光滑的微球结构以及表面粗糙的无规则片状结构,且其无规则片状结构中明显具有孔道。此外,BD-1-2的粒径明显小于豆渣。豆渣含有大量纤维素和蛋白质,在强酸性和加热条件下,可水解生成微晶纤维素、葡萄糖和氨基酸等,使粒径显著减小。此外,在BD-1-2的制备过程中,豆渣的水解产物葡萄糖可通过水热炭化形成微球结构^[11]。

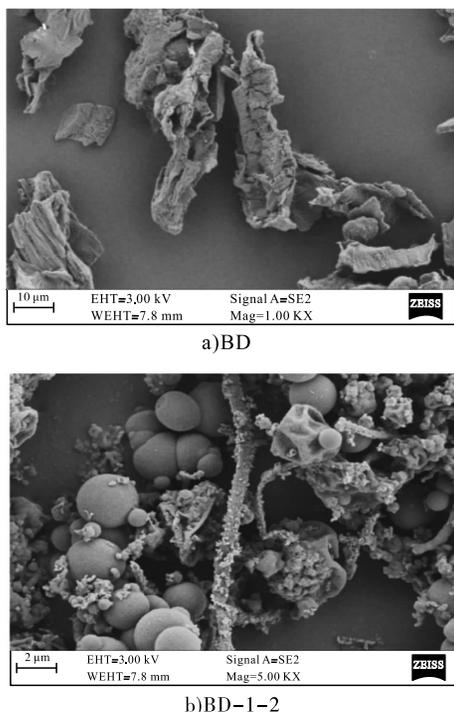


图7 水热处理豆渣和 BD-1-2 的扫描电镜图

综上,豆渣基固体酸 BD-1-2 可应用于环氧大豆油的高效合成。

2.3 磺化温度对豆渣基固体酸催化性能的影响

在硫酸与豆渣质量比 2:1、磺化时间 10 h 条件下,改变磺化温度,按 1.2.1 方法制备豆渣基固体酸 BD-1-2,按 1.2.2 方法催化大豆油环氧化,考察磺化温度对 BD-1-2 催化性能的影响,结果见图 8。

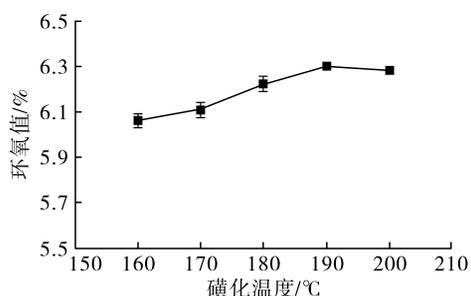


图8 磺化温度对 BD-1-2 催化性能的影响

由图 8 可知:当磺化温度由 160 °C 升高至 190 °C 时,环氧大豆油的环氧值由 6.06% 上升至 6.30%;继续升高磺化温度环氧大豆油的环氧值降低。根据文献[12-14]报道,适宜的磺化温度有利于磺酸基等酸性基团在生物质炭化产物表面的形成与稳定,但过高的磺化温度会破坏炭化产物结构的稳定性,且不利于酸性基团的负载。因此,制备豆渣基固体酸较适宜的磺化温度为 190 °C。

2.4 磺化时间对豆渣基固体酸催化性能的影响

在硫酸与豆渣质量比 2:1、磺化温度 190 °C 条件

下,改变磺化时间,按 1.2.1 方法制备豆渣基固体酸 BD-1-2,按 1.2.2 方法催化大豆油环氧化,考察磺化时间对 BD-1-2 催化性能的影响,结果如图 9 所示。

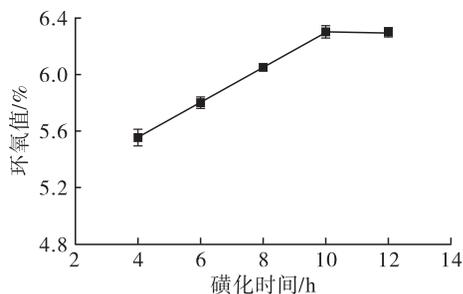


图9 磺化时间对 BD-1-2 催化性能的影响

由图 9 可看出:当磺化时间由 4 h 延长至 10 h 时,环氧大豆油的环氧值由 5.55% 上升至 6.30%;继续延长磺化时间,环氧大豆油的环氧值没有发生显著变化。因此,制备豆渣基固体酸较适宜的磺化时间为 10 h。

2.5 豆渣基固体酸的重复使用性能

在硫酸与豆渣质量比 2:1、磺化温度 190 °C、磺化时间 10 h 的条件下,按 1.2.1 方法制备豆渣基固体酸 BD-1-2,再按 1.2.2 方法催化合成环氧大豆油,离心分离出的固体酸催化剂采用 95% 乙醇清洗,离心,重复 3 次,干燥后再用于催化合成环氧大豆油,考察 BD-1-2 的重复使用性能,结果如图 10 所示。

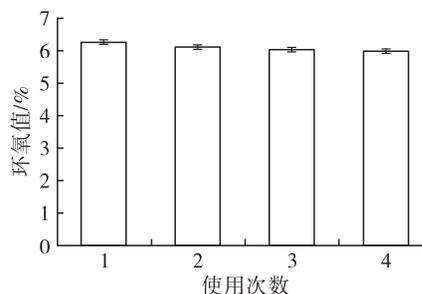


图10 BD-1-2 的重复使用性能

由图 10 可知,经过 4 次使用后,环氧大豆油的环氧值仅出现了轻微下降,仍然符合 HG/T 4386—2012 的要求。上述结果表明,BD-1-2 对大豆油的环氧化反应具有较好的重复使用性能,说明 BD-1-2 具有良好的稳定性。

3 结论

豆渣基固体酸具有较高的总酸量,使其对大豆油的环氧化反应表现出良好的催化性能。磺化剂种类、磺化剂用量、磺化温度及磺化时间均对豆渣基固体酸的催化性能具有显著影响。以硫酸为磺化剂,在硫酸与豆渣质量比 2:1、磺化温度 190 °C、磺化时

间 10 h 的条件下制备的 BD-1-2 表现出最优的催化环氧化性能,环氧大豆油的环氧值达到 6.30%。此外,BD-1-2 还具有良好的重复使用性能。

参考文献:

- [1] 韦妹成,唐书宏,唐翠,等. 乳液催化大豆油的环氧化[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(9): 77-82.
- [2] SERIO M D, RUSSO V, SANTACESARIA E, et al. A liquid-liquid-solid model for the epoxidation of soybean oil catalysed by amberlyst-16[J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(45): 12963-12971.
- [3] 张姗姗. 阳离子树脂催化合成环氧大豆油工艺研究[J]. 离子交换与吸附, 2017, 33(2): 187-192.
- [4] 仝姗,程谦伟,孟陆丽,等. Al-Zr-SiO₂固体酸催化大豆油环氧化的研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(22): 102-107.
- [5] WEI X, CHENG Q, TONG S, et al. Enhanced epoxidation of soybean oil by novel Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂ solid acid catalyst[J]. Appl Organomet Chem, 2020, 35(1): 6063-6072.
- [6] TURC R, PISCHETOLA C, SERIO M D, et al. Selective epoxidation of soybean oil in the presence of H-Y zeolite[J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(28): 7930-7936.
- [7] CAI L, CHEN C, WANG W. Acid-free epoxidation of soybean oil with hydrogen peroxide to epoxidized soybean oil over titanium silicalite-1 zeolite supported cadmium catalysts[J]. J Ind Eng Chem, 2020, 91: 191-200.
- [8] CHEN C, CAI L, LI L, et al. Heterogeneous and non-acid process for production of epoxidized soybean oil from soybean oil using hydrogen peroxide as clean oxidant over TS-1 catalysts[J]. Micropor Mesopor Mat, 2019, 276: 89-97.
- [9] WAI P T, JIANG P, SHEN Y, et al. Entrapment of peroxo phosphotungstate in SBA-15 by silylation and its catalytic efficiency in the epoxidation of soybean oil[J/OL]. Appl Catal A-Gen, 2020, 596: 117537 [2021-07-14]. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117537>.
- [10] 马焕,黄元波,杨晓琴,等. 响应面法优化磷钨酸介孔分子筛催化制备大豆油基多元醇[J]. 中国油脂, 2017, 42(4): 64-68.
- [11] KONWAR L J, MÄKI-ARVELA P, MIKKOLA J P. SO₃H-Containing functional carbon materials: synthesis, structure, and acid catalysis[J]. Chem Rev, 2019, 119(22): 11576-11630.
- [12] 聂志欣,蒋平平,张萍波,等. 甘油衍生的碳基固体酸催化剂的制备及应用[J]. 中国油脂, 2021, 46(1): 65-70.
- [13] 刘晓红,付小琴,代超. 生物质碳基固体酸催化剂的制备及其对酯化反应的催化性能[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2530-2536.
- [14] 谭文英,程晓红,王述洋,等. 碳基固体酸催化生物油酯化降酸工艺参数优化[J]. 农业工程学报, 2018, 34(3): 227-233.
- [15] 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, 36(2): 555-567.
- [16] 陆佳,刘伟,王欣,等. 玉米秸秆衍生碳基固体酸的制备及其催化纤维素水解糖化[J]. 化工进展, 2020, 39(9): 3635-3642.
- [17] 杨莎莎,张江华,李红艳,等. 壳聚糖基固体酸催化果糖合成5-羟甲基糠醛[J]. 精细化工, 2019, 36(8): 1591-1597.
- [18] 谢伟,庄绪丽,赵青,等. 碳基固体酸催化D-木糖选择性转合成糠醛[J]. 精细化工, 2018, 35(6): 992-997.
- [19] ZHONG Y, ZHANG P, ZHU X, et al. Highly efficient alkylation using hydrophobic sulfonic acid-functionalized biochar as a catalyst for synthesis of high-density biofuels[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(17): 14973-14981.
- [20] YANG L, YUAN H, WANG S. Preparation and application of ordered mesoporous carbon-based solid acid catalysts for transesterification and epoxidation[J]. J Porous Mat, 2019, 26(10): 1435-1445.
- [21] YANG L, YUAN H, WANG S, et al. Concave carbon-microsphere-based solid acid catalysts for transesterification and epoxidation[J]. Chem Eng Commun, 2020, 207(12): 1685-1695.
- [22] CHUA S Y, PERIASAMY L A P, GOH C M H, et al. Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste: a review[J]. J Ind Eng Chem, 2020, 81: 41-60.
- [23] 尹乐斌,何平,刘桢丽,等. 豆渣综合利用研究进展[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(5): 14-16.