

Zr-SBA-15-SO₃H 固体酸催化剂的制备、表征及催化酯交换制备生物柴油

刘 鹏, 范明明, 张萍波, 谢文艳

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:以 SBA-15 为载体, 采用共缩合-水热法制备 Zr-SBA-15, 通过化学接枝法引入磺酸基团进行改性, 得到 Zr-SBA-15-SO₃H 固体酸催化剂。采用 X 射线衍射、傅里叶红外光谱、N₂ 吸附-脱附、热重分析、扫描电镜和透射电镜对催化剂的结构进行表征。以棕榈油和甲醇的酯交换反应为探针, 测试 Zr-SBA-15-SO₃H 的催化性能。结果表明: 掺杂 Zr 的 SBA-15 磺酸官能化后得到的 Zr-SBA-15-SO₃H 固体酸催化剂具有较强的酸性, 且保持了 SBA-15 的原有形貌及介孔结构; 在反应温度 130 °C、反应时间 4 h、催化剂用量 8%、醇油摩尔比 35:1 的反应条件下, 生物柴油收率超过 93%, 且制备的催化剂循环使用 4 次后仍具有较高的催化性能, 生物柴油收率仍保持在 75% 以上。

关键词:磺酸官能化; SBA-15; 固体酸催化剂; 酯交换反应; 生物柴油

中图分类号: TQ426; TE667 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)01-0082-06

Preparation and characterization of Zr-SBA-15-SO₃H solid acid catalyst and its catalytic transesterification to prepare biodiesel

LIU Peng, FAN Mingming, ZHANG Pingbo, XIE Wenyan

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Zr-SBA-15 was prepared by co-condensation-hydrothermal method with SBA-15 as supporter, then sulfonic acid group was introduced for modification by chemical grafting to obtain Zr-SBA-15-SO₃H solid acid catalyst. The structure of the catalyst was characterized by XRD, FT-IR, N₂ adsorption-desorption measurement, thermogravimetric analysis, SEM and TEM. The catalytic performance of Zr-SBA-15-SO₃H was tested by transesterification of palm oil and methanol. The results showed that Zr doped SBA-15 had strong acidity after sulfonic acid functionalization and maintained the original morphology and mesoporous structure of SBA-15. The biodiesel yield exceeded 93% under the conditions of reaction temperature 130 °C, reaction time 4 h, catalyst dosage 8% and molar ratio of methanol to palm oil 35:1. The catalyst prepared still had higher catalytic activity with the biodiesel yield above 75% after four cycles of recycling.

Key words: sulfonic acid functionalization; SBA-15; solid acid catalyst; transesterification; biodiesel

收稿日期: 2019-04-18; 修回日期: 2019-05-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21306063)

作者简介: 刘 鹏(1995), 男, 硕士研究生, 研究方向为油脂化工(E-mail) 1940813255@qq.com。

通信作者: 范明明, 副教授, 硕士生导师, 博士(E-mail) fanmm2000@126.com; 张萍波, 副教授, 硕士生导师, 博士(E-mail) pingbozhang@126.com。

生物柴油的主要成分是不同的链长的脂肪酸甲酯, 一般通过动植物油脂和甲醇进行酯交换反应制备^[1-2]。生物柴油的生产方法可根据所使用催化剂的种类, 分为酸催化和碱催化。虽然碱性催化剂能够在温和条件下催化酯交换反应, 但容易引发油脂皂化, 并且碱性催化剂易受到油脂中水和游离脂肪酸的影响而失活。酸性催化剂不仅能够催化酸价高的油脂, 而且可以催化酯交换反应和酯化反应的同

时进行,从而提高生物柴油的产率。因此,酸催化酯交换制备生物柴油的应用范围更广。

最初,生产生物柴油多采用均相酸催化剂(如硫酸、磷酸等),虽然均相酸催化剂催化活性高,但是会产生大量的工业废水,造成环境污染^[2-4]。作为均相酸催化剂的替代品,非均相酸催化剂易于分离、回收,优势明显,更适合应用于工业生产。固体酸催化剂具有独特的酸性位点,催化活性较高,一直以来都受到研究人员的重视。目前,用于制备生物柴油的固体酸催化剂包括硫酸化金属氧化物(如 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$)、H-型沸石、磺酸离子交换树脂、磺酸改性的介孔二氧化硅、磺化碳基催化剂、杂多酸(HPAs)和酸性离子液体(ILs)等^[4]。

介孔二氧化硅材料具有规整的孔道结构、优异的表面物理化学性质及良好的水热稳定性,经常被用于各类催化剂的载体,然而纯硅介孔材料自身不包含酸性位点,不能直接催化反应^[4-5]。近年来,对介孔二氧化硅材料的研究大多是通过引入金属杂原子或者接枝加以改性,相比于浸渍法,使用接枝法所制备的改性介孔材料稳定性更好^[6]。SBA-15介孔二氧化硅材料具有孔道结构均匀、比表面积大和稳定性好等特点,在催化领域显示出优越的性能^[7]。经过修饰改性,SBA-15可作为新型固体酸催化剂应用于制备生物柴油。

本文选用硫酸锆为锆源,通过共缩合-水热法制备了Zr掺杂的SBA-15,并采用接枝法引入磺酸基团进行改性,制备出Zr-SBA-15-SO₃H固体酸催化剂,将其应用于催化棕榈油和甲醇的酯交换反应,并进一步优化实验条件,以提高催化剂的活性和稳定性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

正硅酸四乙酯(TEOS)、乳酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)、无水甲醇(CH_3OH)、盐酸(HCl)、甲苯(C_7H_8)、氢氧化钠(NaOH)、过氧化氢(H_2O_2)、邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)、正己烷(C_6H_{14}),均为分析纯;硫酸锆四水合物($\text{H}_8\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Zr}$),分析纯, Macklin公司; Pluronic P123 ($\text{PEO}_{20}-\text{PPO}_{70}-\text{PEO}_{20}$), Aldrich公司; 3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi}$), Sigma-Aldrich公司;实验用水为去离子水;棕榈油,合肥万丰油脂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

85-1A 搅拌器;DF-101S 磁力加热搅拌器(油

浴锅);DL-120B 超声清洗器;TG-16-WS 高速离心机;ME204E 电子分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;101-0A 干燥箱;SX2-12-10 箱式电阻炉(马弗炉);D8-Advance X 射线衍射仪(XRD),德国布鲁克 AXS 有限公司;TGA/DSC1/1100SF 热重分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司;S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立株式会社;JEM-2100 透射式电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;FALA2000104 傅里叶红外光谱仪(FT-IR),Boman 公司;SI 全自动比表面积及微孔物理吸附仪(BET),美国康塔公司;GC9790 II 气相色谱仪,福立分析仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

采用共缩合法,合成Zr掺杂的介孔硅材料^[8]。将2g P123 溶解在50 mL 2 mol/L HCl 溶液中,40℃ 搅拌2 h,然后加入适量TEOS,恒温40℃ 搅拌4 h。将0.72 g 硫酸锆四水合物溶解在加入适量乳酸的去离子水中,待硫酸锆充分溶解后,添加到上述混合溶液中,恒温40℃ 搅拌24 h,将溶液转移至水热反应釜内,90℃ 反应24 h,反应产物经抽滤、干燥后,转移到坩埚中,置于马弗炉中升温至550℃ 加热4 h,得到Zr-SBA-15。

将Zr-SBA-15 使用稀盐酸水洗2~3次,进行质子化处理,过滤,干燥,使用甲苯对催化剂多次洗涤进行除氧处理。向100 mL 三口烧瓶中依次加入60 mL 甲苯、1 g 除氧处理的Zr-SBA-15 和适量3-巯丙基三甲氧基硅烷,放入油浴锅中,90℃ 磁力搅拌24 h,反应结束后,抽滤,洗涤,得到产物Zr-SBA-15-SH。将产物在60℃ 干燥12 h后加入适量 H_2O_2 ,常温搅拌6 h,抽滤,干燥,使用稀盐酸水洗,干燥后得到目标产物Zr-SBA-15-SO₃H^[9]。

SBA-15 的制备方法,除不加锆源外,其他与Zr-SBA-15 的制备方法一致。

1.2.2 催化剂的表征

采用X-射线衍射仪(XRD)检测催化剂的成分:Cu $K\alpha$ 射线, λ 为0.154 06 nm,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描速度2(°)/min,扫描范围10°~80°,扫描步长0.01°。使用S-4800 场发射扫描电子显微镜(条件:加速电压2 kV,电流10 μA ,冷场发射电子源,样品喷金干燥)和JEM-2100 透射式电子显微镜(条件:加速电压200 kV,点分辨率0.19 nm,线分辨率0.14 nm)检测样品的形貌和结构。采用TGA/DSC1/1100SF 热重分析仪对催化剂的热稳

定性进行表征,测试条件为升温范围 50 ~ 700 °C、升温速率 20 °C/min。采用 FALA2000104 傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对催化剂的接枝基团进行表征:扫描范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,样品研磨,KBr 压片。采用 SI 全自动比表面积及微孔物理吸附仪(BET)对催化剂的比表面积和介孔孔径进行表征,测试条件为 N_2 物理吸附,脱气条件为 200 °C、3 h。

1.2.3 Zr-SBA-15-SO₃H 的催化活性测定

将催化剂 Zr-SBA-15-SO₃H 用于催化棕榈油与甲醇的酯交换反应,测试催化剂的催化活性。选用 50 mL 水热反应釜作为反应容器,将一定量的棕榈油、无水甲醇、催化剂及磁子加到反应釜的聚四氟乙烯内胆中,使用搅拌机搅拌,直到醇油混合均匀。将反应釜密封放入油浴锅中,在一定温度下反应一定时间,待反应结束后,取出反应釜,冷却至室温,离心分离出催化剂,反应混合液分为两层,上层主要是反应得到的生物柴油与未反应完全的棕榈油,下层为甘油与甲醇混合物。生物柴油的收率采用气相色谱法测定^[10]。

1.2.4 催化剂酸强测定

取 0.06 g 样品,加入 15 mL 去离子水,在 30 °C 水浴中搅拌 24 h,离心得到清液,使用 5 mmol/L 的氢氧化钠溶液滴定,滴定前,氢氧化钠水溶液的浓度通过邻苯二甲酸氢钾进行标定。平行实验 3 次取平均值,测得催化剂的酸强为 1.36 mmol/g。

1.2.5 催化剂回收、循环使用

催化酯交换反应结束后,离心分离出 Zr-SBA-15-SO₃H 固体酸催化剂,使用甲醇充分洗涤后,加入 20 mL 正己烷,超声 20 min,离心,除去正己烷,从而洗去催化剂表面附着的物质,放置于 60 °C 下干燥 3 h。使用稀盐酸将催化剂洗涤、过滤 3 次,60 °C 干燥 12 h 后,备用。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

为检测催化剂中是否成功引入磺酸基团,对 Zr-SBA-15 和 Zr-SBA-15-SO₃H 的样品进行了红外光谱分析,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,1 630 cm^{-1} 是表面水质子的羟基弯曲振动峰,3 461 cm^{-1} 处明显的特征吸收峰归属为 Si-OH 和物理吸收水伸缩振动峰^[11]。Zr-SBA-15 曲线中 800 cm^{-1} 附近的吸收峰为二氧化硅骨架中的 Si-O-Si 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰,而 464 cm^{-1} 归属为 Zr-O 伸缩振动峰,1 084 cm^{-1} 为 Zr-O-Si 的伸缩振动峰,与 Si-O-Si

四面体的反对称伸缩特征峰有重叠^[12]。Zr-SBA-15-SO₃H 曲线中 1 045 cm^{-1} 附近出现微弱的吸收峰,归属为 S=O 的不对称伸缩振动峰,与 Si-O-Si 的反对称伸缩振动处的吸收峰位置相近,1 220 cm^{-1} 处的谱带归属于 S=O 的对称伸缩振动峰,从而证明成功引入了磺酸基团。

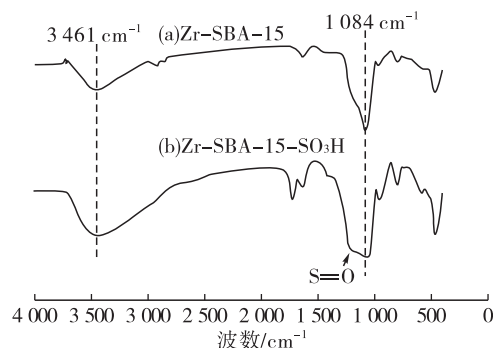


图 1 Zr-SBA-15 (a) 和 Zr-SBA-15-SO₃H (b) 的红外光谱

2.2 热重分析

为了探究催化剂的热稳定性以及考察是否引入巯基基团,对催化剂样品进行热重分析,结果如图 2 所示。

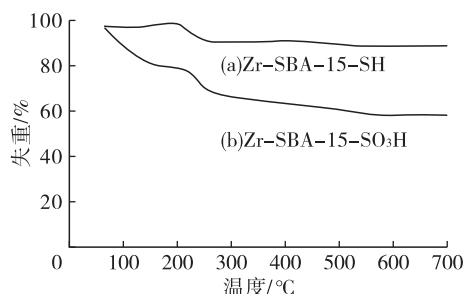


图 2 Zr-SBA-15-SH (a) 和 Zr-SBA-15-SO₃H (b) 的 TGA 曲线

从图 2 可以看出,(a) 曲线是 Zr-SBA-15-SH 的热重曲线,40 ~ 130 °C,样品失去少量吸附水,由于引入巯基后样品经过干燥处理,所以曲线无明显变化,200 °C 开始样品快速失重,表明巯基基团在 200 °C 时分解脱落。(b) 曲线是 Zr-SBA-15-SO₃H 的热重曲线,40 ~ 140 °C,样品中所含的吸附水完全脱除,140 ~ 200 °C,样品逐渐脱除结晶水,200 ~ 280 °C,曲线急剧下降,这是由于催化剂中的磺酸基团受热分解所导致。两样品均在 200 °C 左右明显失重,表明催化剂中接枝的基团在 200 °C 时受热分解,280 ~ 500 °C 样品质量均缓慢减少,这是接枝过程引入的有机物受热分解引起的。综上所述,巯基基团引入到载体中,经过氧化、酸化后形成了磺酸基团,这与红外光谱分析的结果相符合。

2.3 BET 分析

采用 SI 全自动比表面积及微孔物理吸附仪在 N_2 下对 SBA-15 和 Zr-SBA-15-SO₃H 的比表面积和介孔孔径进行测定,结果如图 3、表 1 所示。

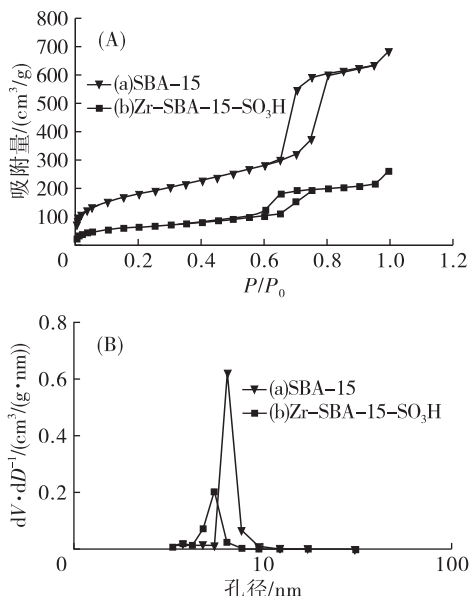


图3 样品 SBA-15 (a) 和 Zr-SBA-15-SO₃H (b) 的 N_2 吸附-脱附等温线 (A) 和孔径分布 (B)

从图 3 可以看出,两种材料的吸附-脱附等温线均呈典型 IV 型等温线,且明显存在 H1 型滞后环,在 P/P_0 为 0.6~0.8 范围内表现出毛细凝聚现象,说明介孔有序度高且孔径分布均一^[13-14]。

材料比表面积和孔径分布根据 BJH 方程计算。由表 1 可知,Zr-SBA-15-SO₃H 的比表面积和平均孔径相较于 SBA-15 均有所减小,说明掺杂 Zr 和引入的磺酸基团导致催化剂的比表面积、孔容和平均孔径相应减小,这一结果与热重分析结果相一致,表明磺酸基团被成功引入。综上所述,SBA-15 经过掺杂接枝后,仍保留原有的介孔结构。

表 1 SBA-15 和 Zr-SBA-15-SO₃H 的比表面积、孔容和平均孔径

样品	比表面积/ (m^2/g)	孔容/ (cm^3/g)	平均孔径/ nm
SBA-15	532.669	0.990	6.554
Zr-SBA-15-SO ₃ H	216.423	0.387	5.633

2.4 扫描电镜和透射电镜分析

图 4 是 SBA-15、Zr-SBA-15-SO₃H 的扫描电镜图和透射电镜图。

从图 4(A)、(B) 可以看出,SBA-15 掺杂 Zr 并接枝磺酸基团后,仍保持 SBA-15 的形貌特征,由许多直径约 1 μm 的短棒串联成的“长绳”聚集堆叠而成,这与文献[15]报道的六方相介孔 SBA-15 的

颗粒形状相似。然而,从 SEM 图中可以观察到 Zr-SBA-15-SO₃H 的表面变得较为光滑,这可能是由于磺酸基团的引入所导致的。

从图 4(C)、(D) 可以看出,Zr-SBA-15-SO₃H 具有和 SBA-15 相类似的规整六方形孔道结构,孔道和骨架交替排列^[16]。但是,SBA-15 的骨架和孔道与 Zr-SBA-15-SO₃H 相比更清晰,这是由于催化剂经过掺杂接枝后,孔径减小,骨架之间的界限变得模糊所导致的。Zr-SBA-15-SO₃H 的 TEM 图中存在部分深色区域,表明 Zr 原子的掺杂使得催化剂在成像时存在亮度差异。

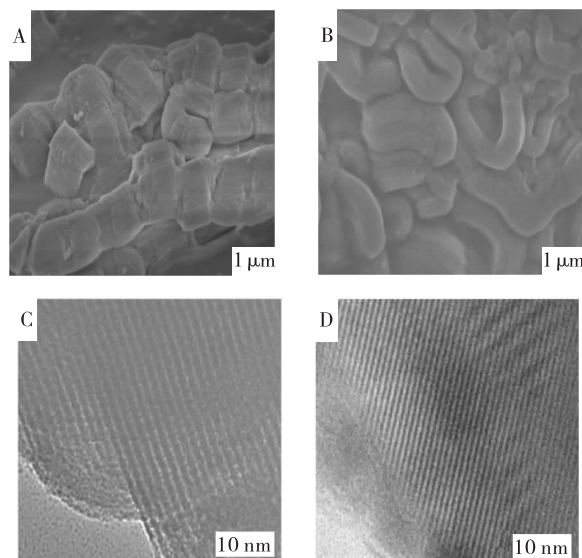


图4 SBA-15 (A)、Zr-SBA-15-SO₃H (B) 的 SEM 图和 SBA-15 (C)、Zr-SBA-15-SO₃H (D) 的 TEM 图

综上所述,催化剂经过掺杂接枝后仍具有 SBA-15 的介孔形貌,这与 BET 分析结果一致,通过 SEM 和 TEM 更直观地证明催化剂中掺杂了 Zr 原子以及引入了磺酸基团。

2.5 X 射线衍射分析

样品 Zr-SBA-15-SO₃H (a) 和 SBA-15 (b) 的广角 XRD 如图 5 所示。

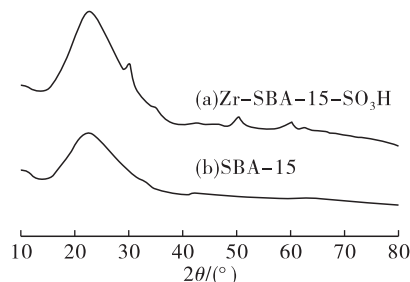


图5 Zr-SBA-15-SO₃H (a) 和 SBA-15 (b) 的 XRD

从图 5 可以看出,曲线 (a) 中存在氧化锆四方相衍射峰^[17], 2θ 为 30.39°、50.41°、59.96° 这 3 个强衍射峰归属为氧化锆四方相衍射峰,对应的晶面间

距分别为 2.96、1.81、1.54 nm。与曲线(b)相比,证明催化剂中掺杂了 Zr,并且与 SBA-15 契合度较高。相比于文献[18]报道氧化锆的四方相衍射峰,样品中特征衍射峰较小,说明在样品中的结晶程度低,也表明制备的 Zr-SBA-15-SO₃H 中 Zr 原子均匀地分散在 SBA-15 中,且分散程度较高,这与 TEM 表征结果相一致。

2.6 催化剂活性的评价

2.6.1 影响因素分析

2.6.1.1 催化剂用量对生物柴油收率的影响

在棕榈油质量为 4.3 g(下同)、醇油摩尔比 35:1、反应温度 130℃、反应时间 4 h 条件下,研究催化剂用量对生物柴油收率的影响,结果如图 6 所示。

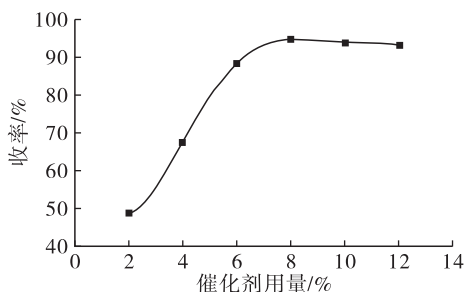


图 6 催化剂用量对生物柴油收率的影响

由图 6 可知,随着催化剂用量的增加,生物柴油收率也随之增大,当催化剂用量达到棕榈油质量的 8% 时,生物柴油收率不再出现显著变化。催化剂用量的增加,可以为反应物提供更多的反应活性位点,促进酯交换反应的进行。但是当催化剂增加到一定量时,由于反应物的量是固定的,生物柴油收率并不会随催化剂用量的增加而有明显改变。因此,最佳催化剂用量为 8%。

2.6.1.2 反应时间对生物柴油收率的影响

在醇油摩尔比 30:1、催化剂用量 8%、反应温度 130℃ 条件下,研究反应时间对生物柴油收率的影响,结果如图 7 所示。

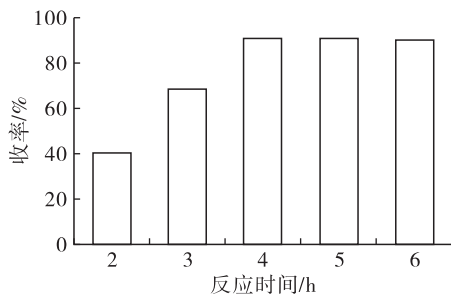


图 7 反应时间对生物柴油收率的影响

由图 7 可知,当反应时间从 2 h 延长到 4 h,生物柴油收率从 40% 增加到 90%,继续延长反应时间,生物柴油收率不再发生明显增加,这与酯交换反

应达到平衡状态有关。因此,最佳反应时间为 4 h。

2.6.1.3 反应温度对生物柴油收率的影响

在醇油摩尔比 30:1、催化剂用量 8%、反应时间 4 h 条件下,研究反应温度对生物柴油收率的影响,结果如图 8 所示。

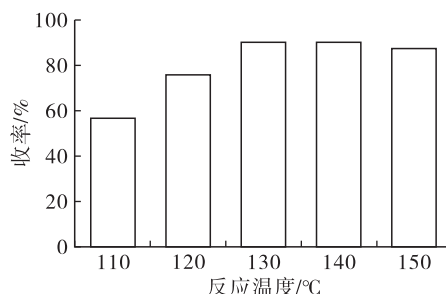


图 8 反应温度对生物柴油收率的影响

由图 8 可知:反应温度从 110℃ 升至 130℃,生物柴油收率与温度呈正相关趋势。这是因为酯交换反应是可逆反应,在高温条件下更有利于反应向正方向进行,因此生物柴油收率从 56.81% 增加到 90.34%;反应温度升高到 140℃,生物柴油收率并无明显变化;反应温度升高到 150℃ 时,生物柴油收率开始降低,可能是温度过高导致副反应发生。因此,最佳反应温度为 130℃。

2.6.1.4 醇油摩尔比对生物柴油收率的影响

在催化剂用量 8%、反应温度 130℃、反应时间 4 h 条件下,研究醇油摩尔比对生物柴油收率的影响,结果如图 9 所示。

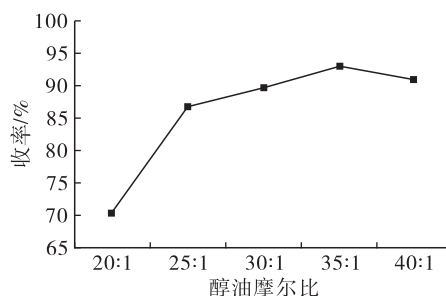


图 9 醇油摩尔比对生物柴油收率的影响

由图 9 可知,增加醇油摩尔比可以促进甲醇和棕榈油分子之间的相互碰撞,有利于提高生物柴油收率,在醇油摩尔比为 35:1 时,生物柴油收率超过 93%。然而,醇油摩尔比增加到 40:1 时,生物柴油收率下降,这是因为催化剂的用量是一定的,过高的醇油摩尔比会降低反应体系中催化剂的浓度。因此,最佳醇油摩尔比为 35:1。

2.6.2 Zr-SBA-15-SO₃H 催化剂的稳定性

为了探究 Zr-SBA-15-SO₃H 催化剂的稳定性,将使用过的催化剂回收后进行重复利用性考察,连续 4 次催化酯交换反应。反应条件:醇油摩尔比

35:1, 催化剂用量 8%, 反应温度 130 °C, 反应时间 4 h。结果如图 10 所示。

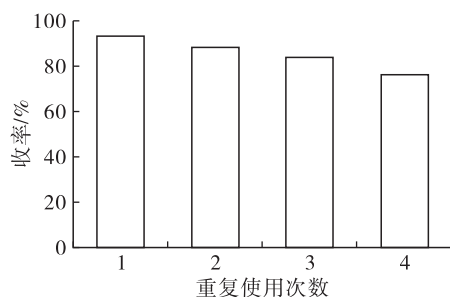


图 10 催化剂重复使用次数对生物柴油收率的影响

由图 10 可知, 催化剂在循环使用 3 次时仍保持较高的催化活性, 第 4 次循环使用时, 生物柴油收率略有降低, 但仍在 75% 以上。这可能是催化剂在多次循环使用后, 介孔孔道发生堵塞所导致的。催化剂细微孔道较多, 反应所产生的的副产物甘油以及一些未反应完全的甘油三酯吸附在催化剂孔道内部, 反应活性位点减少, 导致催化剂活性降低。

3 结论

以 SBA-15 为载体, 进行了 Zr 元素的掺杂, 并使用化学接枝法引入磺酸基团制备了 Zr-SBA-15-SO₃H 固体酸催化剂。TEM 和 BET 表征分析表明, 经过掺杂修饰后催化剂仍保留 SBA-15 的介孔形貌, 催化剂具有较大的比表面积; XRD 表征结果表明, Zr 在载体中结晶度较小, 分散度较高, 而红外光谱和 SEM 表征证明成功引入磺酸基团, 从而制备出 Zr-SBA-15-SO₃H 固体酸催化剂, 酸强达到 1.36 mmol/g。对 Zr-SBA-15-SO₃H 固体酸催化剂的催化活性进行考察, 发现其在催化棕榈油与甲醇的酯交换反应中具有较高的催化活性, 当醇油摩尔比 35:1、反应温度 130 °C、反应时间 4 h、催化剂用量为棕榈油质量的 8% 时, 生物柴油收率最高, 超过 93%, 催化剂重复使用 4 次后, 生物柴油收率仍在 75% 以上。

参考文献:

[1] 王常文, 崔方方, 宋宇. 生物柴油的研究现状及发展前景[J]. 中国油脂, 2014, 39(5): 44-48.

[2] 胡艳娜. 固体酸催化大豆油酯交换制备生物柴油[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2014.

[3] LEHMAN S E, LARSEN S C. Zeolite and mesoporous silica nanomaterials: greener syntheses, environmental applications and biological toxicity[J]. Environ Sci: Nano, 2014, 1(3): 200-213.

[4] SU F, GUO Y H. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production[J]. Green Chem, 2014, 16(6): 2934-2957.

[5] LEE A F, BENNETT J A, MANAYIL J C, et al. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(22): 7887-7916.

[6] 曹映玉, 杨恩翠, 王文举, 等. 磺酸基功能化有序介孔材料合成方法的研究进展[J]. 精细石油化工, 2014, 31(5): 74-80.

[7] KAMINSKI P, ZIOLEK M. Surface and catalytic properties of Ce-, Zr-, Au-, Cu-modified SBA-15[J]. J Catal, 2014, 312: 249-262.

[8] QIANG T T, ZHAO J, LI J. Direct synthesis of homogeneous Zr-doped SBA-15 mesoporous silica via masking zirconium sulfate[J]. Micropor Mesopor Mat, 2018, 257: 162-174.

[9] HERMIDA L, ABDULLAH A Z, MOHAMED A R. Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst[J]. Chem Eng J, 2011, 174(2/3): 668-676.

[10] 范明明, 毛炜陶, 杨静, 等. 脂肪酸甲酯(生物柴油)的定性/定量分析方法[J]. 化工进展, 2012, 31(6): 1373-1378.

[11] XIE W L, HU L B. Biguanide-functionalized mesoporous SBA-15 silica as an efficient solid catalyst for interesterification of vegetable oils[J]. Food Chem, 2016, 197: 92-99.

[12] ZHANG P B, WU H, FAN M M, et al. Direct and postsynthesis of tin-incorporated SBA-15 functionalized with sulfonic acid for efficient biodiesel production[J]. Fuel, 2019, 235: 426-432.

[13] 盛娅. SBA-15 介孔分子筛的制备、改性及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.

[14] ZUCCHETTO N, REBER M J, PESTALOZZI L, et al. The structure of mesoporous silica obtained by pseudomorphic transformation of SBA-15 and SBA-16[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2018, 257: 232-240.

[15] ZHAO D Y, SUN J Y, LI Q Z, et al. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15[J]. Chem Mater, 2000, 12(2): 275-279.

[16] MARGOLESE D, MELERO J A, CHRISTIANSEN S C, et al. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups[J]. Chem Mater, 2000, 12(8): 2448-2459.

[17] 倪邦庆, 刘慧, 范明明, 等. 双酸位 SO₄²⁻/ZrO₂-SiO₂ 固载离子液体催化剂的构筑及性能[J]. 无机化学学报, 2017, 33(1): 97-105.

[18] 刘慧. 含硅介孔材料固载酸性离子液体及其催化合成生物柴油[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2017.