

# 甘油衍生的碳基固体酸催化剂的制备及应用

聂志欣, 蒋平平, 张萍波, 张琪芳, 刘德开, 王涵颖

(江南大学 化学与材料工程学院, 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**以甘油为原料,首先采用原位炭化和磺化法制备了一种碳材料(CG),再将合成的CG与浓硫酸分别在140、160、180、190℃下磺化2、5、10、12 h得到催化剂SCG-(x)-(y)(其中x为磺化温度,y为磺化时间)。对催化剂进行了XRD、FTIR、TGA、BET、SEM、TEM表征及元素分析,并对催化剂合成过程中的磺化时间和磺化温度进行了探究。以油酸和甲醇的酯化反应为探针反应,研究催化剂的催化活性。结果表明:磺酸基团成功引入到了碳材料表面;随着磺化温度的升高和磺化时间的延长,催化剂表面的磺酸基团数量也随之增加,当磺化时间为10 h、磺化温度为180℃时制备的催化剂具有最优的反应活性。采用间接滴定法对催化剂SCG-(180)-(10)的总酸量进行测定,总酸量高达35 236.21 μmol/g。在甲醇与油酸摩尔比12:1、催化剂用量为原料总质量的5%、反应温度80℃、反应时间0.5 h的条件下,油酸转化率达到98.40%。催化剂重复使用5次,油酸转化率始终保持在90%以上。

**关键词:**碳基固体酸催化剂;酯化反应;甘油;磺化碳材;生物柴油

中图分类号:TQ426;TE665

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2021)01-0065-06

## Preparation and application of carbon – based solid acid catalyst derived from glycerol

NIE Zhixin, JIANG Pingping, ZHANG Pingbo, ZHANG Qifang,  
LIU Dekai, WANG Hanying

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**Abstract:** A carbon material (CG) derived from glycerol was prepared by in-situ carbonization and sulfonation process first, and then the synthesized CG was sulfonated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 140, 160, 180, 190℃ for 2, 5, 10, 12 h denoted as SCG-(x)-(y) catalyst (where x was the sulfonated temperature and y was the sulfonated time). The properties of the catalysts were characterized by XRD, FTIR, TGA, BET, SEM and TEM. The sulfonation time and sulfonation temperature in the catalysts' synthesis process were investigated. The esterification of oleic acid and methanol was used as probe reaction to study the catalytic activity of the catalyst. The results showed that the sulfonic group was successfully introduced into the surface of carbon materials. With the increase of sulfonation temperature and sulfonation time, the number of sulfonic groups on the surface of the catalyst increased. When the sulfonation time was 10 h and the sulfonation temperature was 180℃, the catalyst showed the best reactivity. The total acid content of catalyst SCG-(180)-(10) was determined by indirect titration, and the total acid content was up to

收稿日期:2019-12-17;修回日期:2020-08-25

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP51623A)

作者简介:聂志欣(1994),女,硕士研究生,研究方向为固体酸催化剂(E-mail)niezx5852@163.com。

通信作者:蒋平平,教授,博士生导师(E-mail)ppjiang@jiangnan.edu.cn。

35 236.21 μmol/g. Under the conditions of molar ratio of methanol to oleic acid 12:1, catalyst dosage 5% of the total mass of raw materials, reaction temperature 80℃, and reaction time 0.5 h, the conversion rate of oleic acid reached 98.40%. The conversion rate of oleic acid remained above 90% after the catalyst was reused for five times.

**Key words:** carbon – based solid acid catalyst; esterification; glycerol; sulfonated carbon; biodiesel

目前制备生物柴油常用的方法是利用酯化或酯交换反应<sup>[1-3]</sup>,而在合成生物柴油过程中,低成本原料油如废食用油(WCO)、动物脂肪(AF)、棕榈脂肪酸馏分油(PFAD)等引起了人们的研究兴趣,但是这些原料中含有大量的游离脂肪酸,不适合与碱性催化剂一起使用,会导致皂化问题的产生<sup>[4]</sup>。因此,在制备生物柴油的反应中,常用到酸催化剂。

在传统的酯化反应生产生物柴油中,通常使用高酸强度的均相酸催化剂如盐酸、硝酸、浓硫酸和磷酸等,但是这些催化剂存在一些不足,比如难以实现重复利用、催化剂稳定性差、设备腐蚀严重等<sup>[5]</sup>,不仅会造成生产成本的增加,还会造成一系列环境问题。而利用磺化碳<sup>[6]</sup>和硫酸金属氧化物<sup>[7]</sup>等固体酸催化剂可以解决上述问题。多相固体酸催化剂因其易分离、可再生、不需要净化、对环境的影响小等优点比均相催化剂更受欢迎<sup>[8]</sup>,解决了传统酯化反应中的诸多难题。其中碳基固体酸催化剂以其生产成本低廉、制备工艺简单、催化活性高等优势<sup>[9]</sup>引起了人们的广泛关注。从蔗糖中提取的碳基催化剂<sup>[10]</sup>、马铃薯粉炭基固体酸催化剂<sup>[11]</sup>及磺化碳水化合物基催化剂<sup>[12]</sup>等具有原料丰富、成本低、孔隙率高等特点,在生物柴油生产中得到了广泛应用。这些碳基固体酸催化剂可以很容易地从液体产品中分离出来,具有较强的重复使用性、较高的活性和稳定性<sup>[13]</sup>。

甘油是工业生产生物柴油过程的主要副产品,其产量约为生物柴油的10%<sup>[14]</sup>,随着世界各地生物柴油的产量迅速增长,产生了大量过剩的甘油。若将甘油作为原料制备一种高活性的碳基固体酸催化剂,不仅可以实现副产物甘油的再回收利用,又可以降低催化剂的制备成本。目前,将甘油作为碳源而制备的碳基固体酸催化剂用于生产生物柴油的文献报道较少。本文采用部分炭化和磺化的方法将原料甘油转化成了碳基,并使用浓硫酸引进酸活性中心,合成了一种新型碳基固体酸催化剂,并对不同磺化时间、不同磺化温度下合成的磺化甘油碳基固体酸催化剂进行了表征和探究,然后将其用于油酸与甲醇的酯化反应生产生物柴油以检验其催化活性。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

浓硫酸( $H_2SO_4$ , 95% ~ 98%)、甘油( $C_3H_8O_3$ )、油酸(OA, 酸值(KOH)为196.0 ~ 204.0 mg/g)、无

水甲醇、乙醇、正己烷、氯化钠、氢氧化钾、氯化钡,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

D8型X射线衍射仪,德国布鲁克AXS有限公司;WQF-600N傅里叶变换近红外光谱仪,北京瑞利分析仪器有限公司;TGA/DSC1/1100SF型热重分析仪,梅特勒-托利多国际贸易有限公司;Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜,日本日立株式会社;JEM-2100plus透射电子显微镜,日本电子株式会社;ASAP2020 MP全自动比表面积及微孔物理吸附仪,美国麦克仪器公司;Vario EL cube型元素分析仪,德国Elementar公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 催化剂的制备

将质量比为1:4的甘油和浓硫酸在1 000 mL玻璃烧杯中混合,置于油浴锅中从室温缓慢加热到180℃,保持30 min,直至泡沫停止形成,以实现材料全部炭化和部分磺化<sup>[14]</sup>。生成的黑色固体用热去离子水洗涤至中性,过滤、干燥后得到黑色粉末状碳材,标记为CG。然后,将CG与100 mL浓硫酸在圆底烧瓶中混合,在180℃下磺化10 h,回流装置使用 $N_2$ 气流进行保护。回流结束后的浆液经过滤后用热去离子水冲洗,去除多余的硫酸盐离子(用 $BaCl_2$ 试剂检测),再放入烘箱烘干,得到的催化剂标记为SCG-(180)-(10)。本研究考察了磺化温度( $x$ )和磺化时间( $y$ )对催化剂的影响,催化剂均记为SCG-( $x$ )-( $y$ )。

#### 1.2.2 催化剂催化合成生物柴油

以油酸和甲醇的酯化反应为探针反应,使用回流冷凝装置,将油酸、甲醇及一定量的催化剂加入到圆底烧瓶中,在一定反应温度下进行实验。在反应过程中,每隔一定时间取样,测定反应物的酸值( $V_A$ ),利用酸值计算油酸转化率。酸值测定参照GB 5009.229—2016进行。反应前测得油酸的初始酸值( $V_{A0}$ )(KOH)为196.45 mg/g。油酸转化率( $Y$ )按下式计算。

$$Y = \left(1 - \frac{V_A}{V_{A0}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

#### 1.2.3 催化剂的重复使用

以SCG-(180)-(10)为例探究了催化剂的稳定性。固定每次的酯化反应条件为反应温度80℃,甲醇与油酸摩尔比12:1,反应时间0.5 h,催化剂用量为原料总质量的5%。反应结束后,得到的混合

物以 3 000 r/min 离心 8 min, 分离得到催化剂, 并用正己烷洗涤 3~4 次, 于 90 °C 烘干, 再次催化油酸与甲醇合成生物柴油。

#### 1.2.4 催化剂的表征

催化剂的 XRD 谱图由 D8 型 X 射线衍射仪 (Cu-K $\alpha$  靶 ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ), 40 kV, 100 mA) 测量得到, 扫描角度 5°~75°, 扫描速度 4 (°)/min, 扫描步长 0.02°; 材料表面元素组成和化学结构由 Vario EL cube 型元素分析仪和 WQF-600N 傅里叶变换近红外光谱仪检测; 催化剂的热稳定性由 TGA/

DSC1/1100SF 型热重分析仪检测, 测试温度范围为 50~1 000 °C, 升温速率 15 °C/min; 催化剂的形貌和结构通过 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜 (2 kV) 和 JEM-2100plus 透射电子显微镜 (200 kV) 分析; 催化材料的比表面积由 ASAP 2020 MP 全自动比表面积及微孔物理吸附仪进行测定, 测试之前将样品在 200 °C 下进行 5 h 脱气处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征 (见图 1)

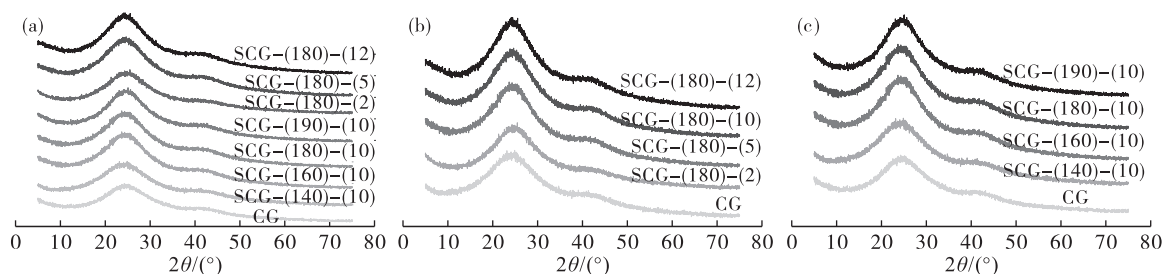


图 1 碳基固体酸催化剂 SCG-(x)-(y) 的 XRD 表征

从图 1(a) 可以看出, 所有的催化剂在  $2\theta$  为 25° 处有相似的宽峰, 为石墨 (002) 平面衍射峰, 从而证明形成了非晶态碳材料聚环芳香族碳结构, 与磺化之前的碳基 CG 相比, 磺化之后的一系列催化剂的衍射峰强度更明显。Nakajima 等<sup>[15]</sup>认为这种由无组织的多环芳香族碳材料组成的非晶态碳

的衍射模式可能对酯化反应有显著的贡献。从图 1(b) 可以看出, 当磺化温度保持不变时, 随着磺化时间的延长, 峰强度逐渐增大。从图 1(c) 可以看出, 当磺化时间固定时, 随着磺化温度的升高, 峰强度增大。

### 2.2 FTIR 表征 (见图 2)

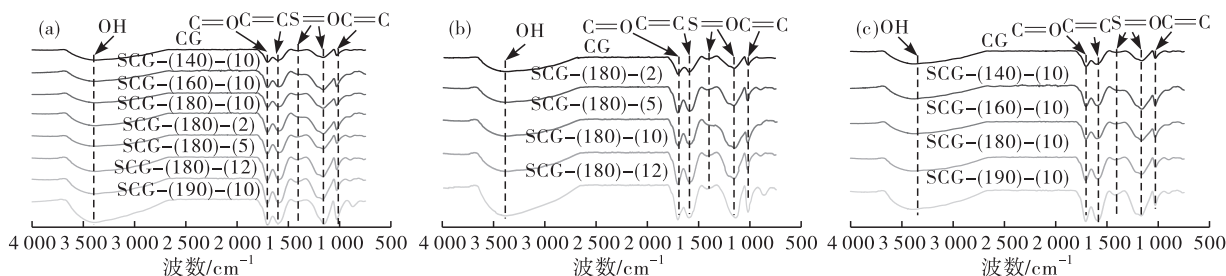


图 2 碳基固体酸催化剂 SCG-(x)-(y) 的 FTIR 表征

从图 2 可以看出,  $3407 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 O—H 伸缩振动峰, 另外  $3650 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  之间的吸收峰为醇类和酚类的—OH 基团。未磺化的碳材和磺化后的催化剂均在  $1140 \text{ cm}^{-1}$  处观察到 S=O 的吸收峰, 在未磺化的碳材料中观察到小的该吸收峰是因为在炭化阶段使用了浓硫酸, 使得少部分的磺酸基团被引入, 磺化后的碳材在此处出现很尖锐的吸收峰证实磺酸基团与碳基之间存在很强的附着力。磺化前和磺化后的碳材料均在  $995 \text{ cm}^{-1}$  处有 C=C 骨架的吸收峰, 证明甘油炭化后形成了芳香族的碳结构<sup>[4]</sup>。 $1704 \text{ cm}^{-1}$  和  $1410 \text{ cm}^{-1}$  处代表 C=O 和 S=O 吸收峰的增加和变强, 证明了大量磺酸基团成功引入了催化剂表面。从图 2(b) 中可以看出,

当磺化温度一定时, 随磺化时间的延长,  $1140 \text{ cm}^{-1}$  处代表 S=O 的吸收峰强度也增大; 从图 2(c) 可以看出, 当磺化时间一定时, 随磺化温度的升高,  $1140 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强度也随之增加; 这说明随着磺化时间的延长或磺化温度的升高, 碳材表面的磺酸基团的数量逐渐增多。

### 2.3 TGA 表征 (见图 3)

从图 3 可以看出, 所有催化剂在 3 个不同的温度处都展现出了不同的质量损失。在 100 °C 处可以观察到比较明显的失重 (15%), 这归因于催化剂的亲水性使其易从环境中吸收水分。所有催化剂在 250~450 °C 处的失重与催化剂表面磺酸基团的脱落有关, 同时 CG 在 250~450 °C 也显示出失重, 这是

由于在部分炭化阶段有少部分磺酸基团被引入到CG表面。SCG-(180)-(10)磺酸基团的脱落主要发生在300~400℃,和其他催化剂磺酸基团脱落发生在250℃相比,展示出最强的热力学稳定性,证明了磺酸基团与碳基的结合更加牢固。更高温度处的失重是因为大分子键的断裂和有机分子的分解。

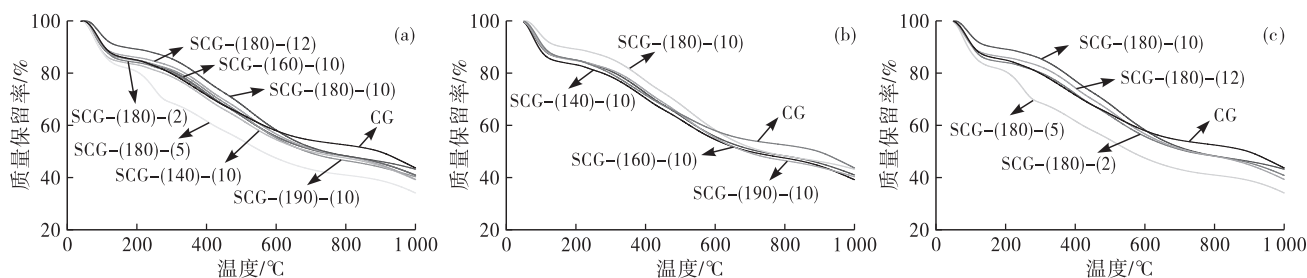


图3 碳基固体酸催化剂SCG-(x)-(y)的TGA表征

## 2.4 SEM和TEM表征

图4(a)为CG的SEM表征图,展示出CG具有不定型的表面形貌。图4(b)~4(d)分别为SCG-(180)-(2)、SCG-(180)-(5)、SCG-(180)-(10)的TEM图。从图4(b)~4(d)可以看出,催化剂具有不规整的形貌,这是因为当碳材在高温下被浓硫酸磺化之后,碳材结构被严重破坏。

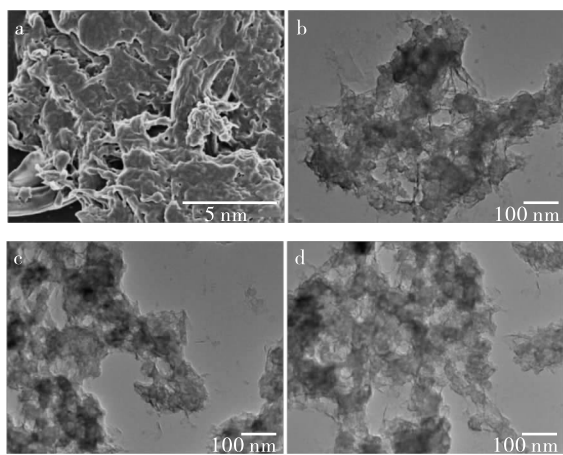


图4 CG的SEM和SCG-(x)-(y)的TEM表征

## 2.5 催化剂总酸量与比表面积

甘油衍生的碳基固体酸催化剂的总酸量采用间

表1 碳基固体酸催化剂SCG-(x)-(y)的总酸量与比表面积

项目	甘油	CG	SCG-(180)-(2)	SCG-(180)-(5)	SCG-(180)-(10)
总酸量/( $\mu\text{mol/g}$ )	29.24	20 367.93	24 621.65	28 713.02	35 236.21
比表面积/( $\text{m}^2/\text{g}$ )		6.19	6.24	6.38	6.56

## 2.6 催化剂所含元素

表2为催化剂所含元素及含量。从表2可以看出,与磺化之前的CG所含S元素相比,催化剂在磺化之后S元素的含量有较大提高,说明成功引入到碳基表面的磺酸基团数量也显著增加。且

从图3(b)和图3(c)可以看出,难以观察到热失重的规律性,尤其是在图3(b)中可以看到当磺化时间固定、改变磺化温度时,热重曲线几乎重叠交错在一起,这表明磺化温度对催化剂热稳定性几乎不产生影响。因此,在后续的探究中重点考察不同磺化时间对催化剂产生的影响。

接滴定的方法测定<sup>[16]</sup>。取100 mg催化剂加入20 mL浓度为0.1 mol/L的NaCl标准溶液中,在常温下搅拌24 h,过滤分离得到滤液。滤液用0.01 mol/L的NaOH标准溶液滴定到中性,得到消耗的NaOH溶液的体积,通过计算得到催化剂总酸量。与此同时,取0.2 g甘油重复上述操作,测得甘油的总酸量作为对照,结果见表1。为探究磺化时间对催化剂比表面积的影响,利用BET比表面积法对碳基固体酸催化剂SCG-(x)-(y)进行了氮气吸脱附实验,结果如表1所示。

由表1可知,与甘油相比,炭化之后的CG总酸量大大增加,证明在炭化过程中发生了部分磺化,有少量的磺酸基团接在了碳基表面。与未磺化的碳基CG相比,磺化之后催化剂的总酸量大大增加,且随着磺化时间的延长,催化剂总酸量也逐渐增加,当磺化时间为10 h时,总酸量最高,为35 236.21  $\mu\text{mol/g}$ 。与碳基CG相比,磺化后的催化剂具有更高的比表面积,且随着磺化时间的延长,催化剂的比表面积明显提高,SCG-(180)-(10)催化剂具有最高的比表面积,这将为反应提供更多的活性位点,提高反应速率。

磺化时间越长,催化剂表面的磺酸基团的数量越多,这一点可以通过S和O含量均随磺化时间的延长而增加来证明。催化剂SCG-(180)-(10)的S元素含量最高,为5.48%,证明其表面具有最多的磺酸基团。

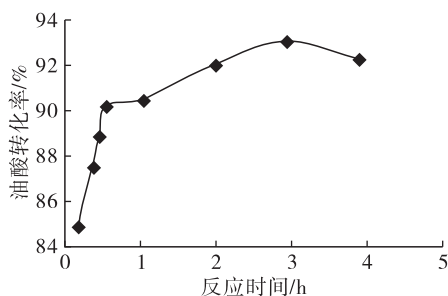


表2 碳基固体酸催化剂 SCG-(x)-(y)的

催化剂	元素分析					%
	C	H	N	S	O	
CG	58.65	3.60	0.25	2.48	35.02	
SCG-(180)-(2)	56.74	2.89	0.33	2.55	37.49	
SCG-(180)-(5)	55.32	3.32	0.61	2.86	37.89	
SCG-(180)-(10)	48.96	3.51	0.67	5.48	41.38	

## 2.7 催化剂的催化活性

### 2.7.1 反应时间对油酸转化率的影响(见图5)

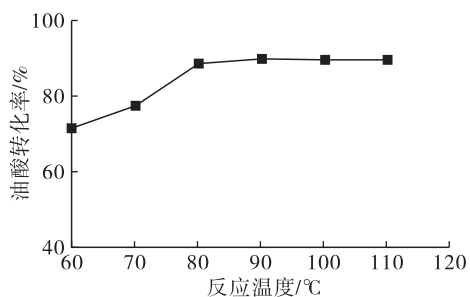


注:醇油摩尔比 15:1,反应温度 90℃,催化剂 SCG-(180)-(10)用量 2%(以原料总质量计,下同)。

图5 反应时间对油酸转化率的影响

从图5可以看出,反应时间为 10 min~0.5 h,油酸转化率逐渐提高,达到 90.06%,这表明 SCG-(180)-(10)催化剂具有缩短反应时间、提高反应速度的能力。随着反应时间进一步延长到 3 h,油酸转化率升高至 92.94%,但相比于 0.5 h 时的转化率仅增加了 2.88 个百分点,增幅很小。反应时间过长会使反应逆向进行,导致转化率降低,当反应时间延长至 4 h 时,油酸转化率降低至 92.08%。因此,考虑到节约能源,选择 0.5 h 作为最优反应时间。

### 2.7.2 反应温度对油酸转化率的影响(见图6)



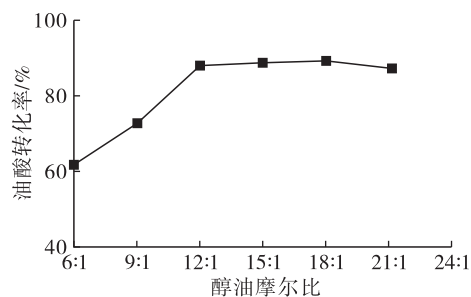
注:醇油摩尔比 15:1,反应时间 0.5 h,催化剂 SCG-(180)-(10)用量 2%。

图6 反应温度对油酸转化率的影响

从图6可以看出,当反应温度由 60℃升到 80℃时,油酸转化率由 71.87%升到 89.03%,因为酯化反应是一个吸热的过程,所以随着反应温度的升高,油酸转化率也逐渐升高。当反应温度继续升

高到 90℃时油酸转化率略有升高,达到 90.12%,但与 80℃时的转化率相比增幅并不明显,并且反应过程中过高的温度会导致甲醇挥发、流失,造成不必要的原料浪费。考虑到能量消耗问题,选择 80℃作为最优反应温度。

### 2.7.3 醇油摩尔比对油酸转化率的影响(见图7)

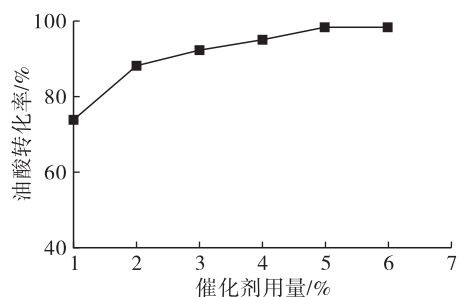


注:反应温度 80℃,反应时间 0.5 h,催化剂 SCG-(180)-(10)用量 2%。

图7 醇油摩尔比对油酸转化率的影响

从图7可以看出,当醇油摩尔比从 6:1 增加到 18:1 时,油酸转化率逐渐升高,这是由于该反应属于可逆反应,当反应体系中反应物甲醇浓度逐渐增大时,正反应速率大于逆反应速率促使反应向正方向进行,所以油酸转化率大幅增加。醇油摩尔比为 12:1 时油酸转化率为 88.37%,当醇油摩尔比增加到 18:1 时油酸转化率为 89.64%,和醇油摩尔比为 12:1 时的转化率相比增加很少,继续增加醇油摩尔比至 21:1 时,油酸转化率开始降低,这可能是由于当醇油摩尔比为 12:1 时,反应已经趋于平衡。因此,选择 12:1 作为最优醇油摩尔比。

### 2.7.4 催化剂用量对油酸转化率的影响(见图8)



注:醇油摩尔比 12:1,反应温度 80℃,反应时间 0.5 h。

图8 催化剂用量对油酸转化率的影响

从图8可以看出,催化剂用量的增加能使油酸转化率迅速提高,当催化剂用量为 5% 时,油酸转化率可达 98.40%,这是由于随着催化剂用量的增加,催化活性位点数明显提高,能大幅提高催化效率。当催化剂用量增加到 6% 时,油酸转化率并没有明显增加,这可能是由于催化剂过量易使得催化剂在体系中分散不均匀,导致体系更易发生相分离,阻碍

了反应的进行。综合考虑,选择5%作为最优催化剂用量。

### 2.7.5 催化剂的重复使用(见图9)

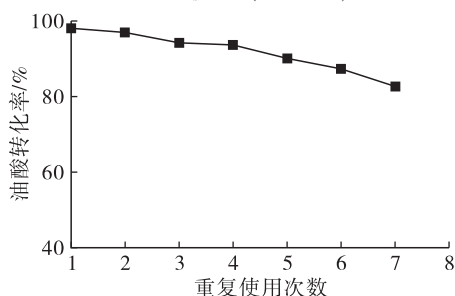


图9 催化剂重复使用次数对油酸转化率的影响

从图9可以看出,催化剂重复使用5次时油酸转化率都大于90%,展现出良好的重复使用稳定性。催化剂重复使用次数增加时,油酸转化率持续降低,这可能是因为产物油酸甲酯会沉积在催化剂表面,无法通过洗涤除去,这种失活也可能是由于酯化过程中催化剂表面的磺酸基团浸出和催化剂本身结构发生变化所致。在催化剂重复使用7次时,油酸转化率为82.82%,依旧保持在较好水平。

## 3 结论

(1)以甘油为原料,经原位炭化、磺化法成功制备了一系列甘油衍生的碳基固体酸催化剂 SCG-(x)-(y)。随着催化剂制备过程中磺化时间(y)的延长和磺化温度(x)的升高,催化剂表面磺酸基团的数量逐渐增加,展现出更优的催化活性,考虑到能量消耗和催化剂热稳定性等因素,SCG-(180)-(10)是最佳的催化剂。

(2)SCG-(180)-(10)具有较高的总酸量和比表面积,将其应用于油酸和甲醇的酯化反应中,在甲醇和油酸摩尔比12:1、催化剂用量为原料总质量的5%、反应时间0.5 h、反应温度80℃条件下,油酸转化率达到98.40%。

(3)碳基固体酸催化剂 SCG-(180)-(10)表现出优异的稳定性,重复使用5次时油酸转化率均大于90%。

### 参考文献:

[1] GUPTA J, AGARWAL M, DALAI A K. Optimization of biodiesel production from mixture of edible and nonedible vegetable oils[J]. *Biocatal Agric Biotechnol*, 2016,8: 112 - 120.

[2] FEYZI M, HASSANKHANI A, RAFIEE H R. Preparation and characterization of Cs/Al/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocatalysts for biodiesel production[J]. *Energy Convers Manage*, 2013, 71: 62 - 68.

[3] ZHANG P, LIU H, FAN M, et al. A review on biodiesel production by transesterification catalyzed by ionic liquid catalysts[J]. *Curr Org Chem*, 2016,20 (7): 752 - 760.

[4] MARDHIAH H H, ONG H C, MASJUKI H H, et al. Investigation of carbon - based solid acid catalyst from *Jatropha curcas* biomass in biodiesel production[J]. *Energy Convers Manage*, 2017,144: 10 - 17.

[5] 李梦天,蒋平平,张萍波,等. 碳基固体酸催化剂的制备及其催化油酸甲酯合成[J]. *精细化工*,2018,35(4): 638 - 644.

[6] BUREROS G M A, TANJAY A A, CUIZON D E S, et al. Cacao shell - derived solid acid catalyst for esterification of oleic acid with methanol[J]. *Renew Energy*, 2019,138: 489 - 501.

[7] SYAZWANI O N, RASHID U, MASTULI M S, et al. Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) to biodiesel using bi - functional catalyst synthesized from waste angel wing shell (*Cyrtopleura costata*) [J]. *Renew Energy*, 2019,131: 187 - 196.

[8] NIU S, NING Y, LU C, et al. Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo [J]. *Energy Convers Manage*, 2018, 163: 59 - 65.

[9] KEFAS H M, YUNUS R, RASHID U, et al. Modified sulfonation method for converting carbonized glucose into solid acid catalyst for the esterification of palm fatty acid distillate[J]. *Fuel*, 2018,229: 68 - 78.

[10] THEAM K L, ISLAM A, LEE H V, et al. Sucrose - derived catalytic biodiesel synthesis from low cost palm fatty acid distillate [J]. *Process Saf Environ*, 2015, 95: 126 - 135.

[11] 关圣楠,李会鹏,赵华,等. 马铃薯粉炭基固体酸催化制备生物柴油研究[J]. *中国油脂*,2019,44(6): 75 - 78,88.

[12] CHIN L H, ABDULLAH A Z, HAMEED B H. Sugar cane bagasse as solid catalyst for synthesis of methyl esters from palm fatty acid distillate [J]. *Chem Eng J*, 2012,183: 104 - 107.

[13] LIU Y, WU G, PANG X, et al. Isobutane alkylation with 2 - butene in novel ionic liquid/solid acid catalysts [J]. *Fuel*, 2019,252: 316 - 324.

[14] SANGAR S K, SYAZWANI O N, FARABI M S A, et al. Effective biodiesel synthesis from palm fatty acid distillate (PFAD) using carbon - based solid acid catalyst derived glycerol [J]. *Renew Energy*, 2019,142: 658 - 667.

[15] NAKAJIMA K, OKAMURA M, KONDO J N, et al. Amorphous carbon bearing sulfonic acid groups in mesoporous silica as a selective catalyst [J]. *Chem Mater*, 2009,21 (1): 186 - 193.

[16] RUSSO P A, ANTUNES M M, NEVES P, et al. Mesoporous carbon - silica solid acid catalysts for producing useful bio - products within the sugar - platform of biorefineries [J]. *Green Chem*, 2014,16 (9): 4292 - 4305.