

# 炭基固体酸催化制备生物柴油研究进展

舒庆, 张强, 高继贤, 王金福

(清华大学化学工程系绿色反应工程与工艺北京市重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 炭基固体酸是一种具有高催化活性和稳定性的催化剂。当以高酸值废油脂为反应原料制备生物柴油时, 炭基固体酸可同时催化脂肪酸与甲醇的酯化反应和甘油三酯与甲醇的酯交换反应。对炭基固体酸的制备、结构及其分别在酯化反应或酯化与酯交换协同反应中的催化性能方面进行了详细阐述。指出了炭基固体酸存在的一些问题, 并展望了其催化制备生物柴油今后的研究方向。

**关键词:** 炭基固体酸催化剂; 生物柴油; 酯化反应; 酯交换反应

中图分类号: TQ643.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)08-0021-05

## Advances in carbon-based solid acid for catalytic preparation of biodiesel

SHU Qing, ZHANG Qiang, GAO Ji-xian, WANG Jin-fu

(Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The carbon-based solid acid is a catalyst with high catalytic activity and stability. It can simultaneously catalyze the esterification of methanol with fatty acid and the transesterification of methanol with triglyceride when the waste oils with high acid value are used as the raw material for the preparation of biodiesel. The preparation, structure and the catalytic performance of the catalysts in the esterification or simultaneous reaction of esterification and transesterification are reviewed. The problems in the research of the carbon-based solid acid and the directions of the carbon-based solid acid to be used to produce biodiesel in the future are also proposed.

**Key words:** carbon-based solid acid catalyst; biodiesel; esterification; transesterification

动植物油脂或脂肪酸与低碳醇(通常为甲醇)分别进行酯交换反应或酯化反应后得到的产品, 即为生物柴油(脂肪酸甲酯, FAME)<sup>[1-4]</sup>。生物柴油是一种环境友好型燃料, 具有可再生、无毒、含硫量低和易生物降解等优点, 可作为石化柴油的替代品<sup>[5-8]</sup>。

在我国, 食用油价格过高, 且食用优先, 所以我国难以精炼植物油为原料, 而只能以高酸值废弃油脂(脂肪酸质量分数接近 90%)为原料来制备生物柴油。我国产生的废油脂已经达到 450 万 t/a<sup>[9]</sup>, 如能将这废油脂合理利用, 将具有非常大的经济环保效益。在众多以废油脂为原料制备生物柴油的工艺报道中<sup>[10-14]</sup>, 研究的最核心问题是开发高活性、高选择性和高稳定性的酸性催化剂。在诸多催化剂中, 炭材料, 尤其是炭基固体强酸, 引起了研究者的广泛关注<sup>[15-19]</sup>。本文在简要介绍废油脂制备生物柴油的基础上, 重点简要介绍了炭基固体酸催化剂结构、性能和其催化制备生物柴油的研究进展, 并指出了存在的问题。

## 1 废油制备生物柴油

目前, 制备生物柴油的主要方法包括超临界法、酶催化法、酸碱催化法。以高酸值废油为原料制备生物柴油时, 超临界法是一种较好的方法, 其具有无催化剂、无原料油预处理、反应速率快的优点<sup>[2]</sup>。但是, 超临界工艺通常需要 350 °C 以上的高温及 40 MPa 的高压, 使得该过程对设备的要求极高。酶催化具有反应条件温和、不产生废水、反应产物容易分离等优点, 可适用于含一定脂肪酸[酸值(以 KOH 计)小于 10 mg/g] 及水的原料。这使得酶催化制备生物柴油工艺具有很好的发展前景<sup>[13]</sup>。但是, 由于甲醇及产物甘油对酶具有毒性, 要求反应过程中甲醇浓度不能太高, 需要逐步添加, 而甘油则需及时去除, 且酶成本较高。

目前应用最广泛的生物柴油制备工艺是均相碱催化工艺。在强碱作用下, 经过精炼的植物油在常温下经过不到 1 h 的反应就能达到或接近 100% 的转化率<sup>[20]</sup>。但是, 以高酸值废油为原料制备生物柴

收稿日期: 2009-04-24

作者简介: 舒庆(1979-), 男, 博士生; 王金福(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事能源化工、多相反应工程与工艺方面的研究, 通讯

联系人, 010-62797490 wangjif@fhotu.org

油时, 由于含有较高量的 FFA 和水分, 如用均相碱催化制备生物柴油, 会发生严重的 FFA 与碱性催化剂之间的皂化反应, 造成产物分离困难, 同时甲酯收率大幅下降。

除均相催化剂外, 一些非均相固体酸催化剂, 如 MCM-41<sup>[21]</sup>、分子筛<sup>[22]</sup> 和 La/ $\beta$  分子筛等<sup>[23]</sup> 均可用于制备生物柴油。上述催化剂均是通过其上的 Brønsted 酸位起催化作用, 但是该酸位当有水存在时易发生水合作用而降低催化活性<sup>[24]</sup>。当废油脂中含有大量 FFA 和水时, 容易造成该类催化剂失活, 也不适合作为廉价废弃高酸值油脂原料的催化剂。强酸性离子交换树脂如 Amberlyst<sup>[25]</sup> 和 Nafion<sup>[26]</sup> 具有高浓度的  $-SO_3H$  酸性官能团, 但是价格昂贵。因此, 寻找其他价格低廉且活性较高的以废弃油脂合成生物柴油固体酸催化剂是一个重要问题。

炭基固体酸是指以炭材料为主体, 在其表面修饰酸性基团<sup>[15]</sup>, 通常通过在一种炭材料上进行酸(主要为浓硫酸)处理后制备而成。该类催化剂制备过程简单易行, 可将那些稳定的可溶性的酸(如硫酸、对甲苯磺酸或萘磺酸)通过与炭基的作用后变成不溶性的固体酸。虽然该类催化剂也是通过其上的 Brønsted 酸位 ( $-SO_3H$ ) 起催化作用, 但是由于  $-SO_3H$  与 C 键形成了共价键, 属于疏水性材料, 其可有效吸收长链有机分子而不吸收水。当有水存在时, 其避免了 Brønsted 酸位易发生水合作用而降低催化活性的问题, 并且有助于反应物与酸位的接触而促进反应进行。因此, 炭基催化剂可同时催化酯交换反应和酯化反应, 有望成为廉价废弃油脂原料制备生物柴油的催化剂。

同时, 炭基固体酸催化剂可在高温反应条件下保持稳定性和催化活性, 可在较高反应温度和较低

醇油摩尔比下、较短的反应时间内得到较高的废油脂转化率。该类催化剂可简化后续产品分离步骤, 降低设备腐蚀和环境污染, 并可循环利用。且炭材料种类繁多, 来源广泛, 价格低廉, 结构容易调变和控制, 从而提供了高性能固体酸催化剂开发的可能性。下面将逐步介绍高性能炭基固体酸催化剂的制备、结构和性能的关系, 探讨炭基固体酸催化剂在生物柴油制备上的发展。

## 2 炭基固体酸催化剂的制备

炭基固体酸催化剂是使炭材料通过酸作用后负载上酸性基团。根据负载方式与炭材料形成关系, 可以将炭基固体酸催化剂的制备方法分为酸化炭材料、酸化炭化有机物两大类。

### 2.1 酸化炭材料

一些炭材料(如纳米碳管和活性炭)可作为炭基, 经过酸化(如硫酸)处理后, 使炭层上的 C 键与  $-SO_3H$  形成共价键, 同时也产生一定量的  $-OH$  和  $-COOH$ 。Peng 等<sup>[27]</sup> 分别以单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)进行了硫酸改性处理, 制备了炭基固体酸催化剂。通过酸密度测量可知, 以 SWCNTs 为炭基时得到的催化剂的酸密度是 0.67 mmol/g; 以 MWCNTs 为炭基时得到的催化剂的酸密度是 1.90 mmol/g。Liu 等<sup>[28]</sup> 使用介孔分子筛炭材料作为被酸化处理对象, 获得了具有大比表面(1400~2000 m<sup>2</sup>/g)、六角形的规则孔道结构的炭基固体酸催化剂。通过酸密度测量可知, 该催化剂的酸密度是 1.95 mmol/g。Okamura 等<sup>[29]</sup> 则以活性炭为炭基, 通过浸渍法, 与硫酸作用后形成一种炭基固体酸催化剂(AC- $-SO_3H$ )。通过酸密度测量可知, 该催化剂的酸密度是 0.06 mmol/g。Kulkarni 等<sup>[30]</sup> 以

(上接第 20 页)

[32] Liao C, Wei Z D, Chen S G, *et al.* Synergistic effect of polyaniline-modified Pd/C catalysts on formic acid oxidation in a weak acid medium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 5705-5710.

[33] Wang Y, Wang S Y, Wang X. CeO<sub>2</sub> promoted electro-oxidation of formic acid on Pd/C nano-electrocatalysts [J]. *Electrochemistry Solid-State Letters*, 2009, 12: 73- B76.

[34] Ha S, Adams B, Masel R I. A miniature air breathing direct formic acid fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 128: 119-124.

[35] Zhu Y M, Ha S Y, Masel R I. High power density direct formic acid fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 130: 8-14.

[36] Chen W, Tang Y W, Bao J C, *et al.* Study of carbon-supported Au catalyst as the cathodic catalyst in a direct formic acid fuel cell prepared us-

ing a polyvinyl alcohol protection method [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167: 315-318.

[37] Ma D N, Chen W, Jiao L S, *et al.* Performance of carbon supported Fetetraphenylphosphine-Au as cathodic catalyst in direct formic acid fuel cell [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 24: 1803-1806.

[38] Kim J S, Yu J K, Lee H S, *et al.* Effect of temperature, oxidant and catalyst loading on the performance of direct formic acid fuel cell [J]. *Korean J Chem Eng*, 2005, 22: 661-665.

[39] Miesse C M, Jung W S, Jeong K J, *et al.* Direct formic acid fuel cell portable power system for the operation of a laptop computer [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162: 532-540.

[40] Kim H S, Morgan R D, Gurau B, *et al.* A miniature direct formic acid fuel cell battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188: 118-121. ■

活性炭为炭基, 通过浸渍法, 与杂多酸  $H_3PW_{12}O_{40}$  作用后形成一种炭基负载杂多酸形式的固体酸催化剂。

可以看出, 多种炭材料都可以进行酸化, 获得炭基固体酸催化剂。根据报道, 该酸化作用主要发生在无定形碳层上, 并且  $-SO_3H$  与无定形碳层上的 C 键形成了共价键, 非常稳定。其可直接用以催化酯化反应、酯交换反应、或同时催化酯化与酯交换反应。酸化炭材料法简单易行。从上述报道来看, 不同炭基固体酸具有不同酸密度, 这是由于: 初始炭材料的结构不同, 其炭材料上的无定形碳层所占的比例不同, 当其经过相同的酸处理过程, 其各自结合  $-SO_3H$  的量存在差别。目前炭材料的结构很多, 例如活性炭、碳纤维、炭黑、中间相炭微球、鳞片石墨、玻璃炭、碳纳米管、石墨烯、石墨带、炭分子筛、炭气凝胶等诸多形态, 而有关炭材料的结构控制及其调变的研究也如火如荼。通过炭初始结构的控制以及进一步酸化处理, 可以得到结构可控的炭固体酸催化剂。研究结果表明, 无定形炭结构更易与  $-SO_3H$  结合, 并且在反应过程中保持稳定。但是, 像石墨、炭黑和活性炭经硫酸处理后得到的固体酸催化剂, 其酸密度低, 结合差, 孔道小, 催化活性相对很差。

## 2.2 酸化与炭化有机大分子

由于一些常规炭材料初始结构不同, 这将对形成的炭固体酸催化剂的结构和尺寸带来限制。为获得结构可控、尺寸可调的催化剂, 可通过对有机大分子同时进行酸化与炭化, 获得酸密度更高的炭固体酸催化剂。据报道, 可通过选择一种易生成大孔的物质进行炭化, 或将某种物质负载在一种多孔载体上, 就容易获得具有大孔结构的炭固体酸催化剂。

例如, Hara 等<sup>[31]</sup> 提出了以萘为炭化前驱体, 经同时进行炭化和磺化反应处理后一步法合成了炭基固体酸。这种炭基固体酸是一种软碳材料, 由紧密排列的石墨化和无定形碳层构成,  $-SO_3H$  与碳层上的 C 键形成了共价键。Toda 等<sup>[19]</sup> 以葡萄糖、纤维素或淀粉为炭化前驱体, 先进行炭化处理形成一层碳层后, 再磺化处理, 两步法合成了一种炭基固体酸。经该法制备而成的催化剂是一种硬碳材料, 可通过  $sp^3$  杂化轨道形式  $-SO_3H$  与 C 键的共价键, 非常稳定。该方法可解决当软碳结构作为炭基固体酸催化制备生物柴油时, 由于反应温度高以及脂肪酸和产品生物柴油均可作为表面活性剂而带来的酸位容易脱落而降低催化活性的问题。Mo 等<sup>[32]</sup> 将葡萄糖水溶液、一种多孔材料(离子交换树脂 XAD1180)

和少量浓硫酸混合后, 通过将该混合物先进行炭化处理再进行磺化处理的方式, 两步法合成了一种炭基固体酸。Tian 等<sup>[33]</sup> 通过先形成吡咯聚合物, 再分别进行炭化处理或不经炭化处理, 最后通过磺化处理, 得到了 2 种催化剂。这种方法得到的炭固体酸催化剂具有较高的酸密度和更多的孔结构, 从而在生物柴油制备过程中有望得到更高的活性。有机大分子的种类很多, 例如木质素、纤维素、半纤维素等生物质, 都有望用这种方法处理, 获得高性能的炭基固体酸催化剂。但是该方法过程机理复杂, 有待进一步开展深入的研究工作。

## 3 炭基固体酸催化剂催化制备生物柴油

目前通过炭基材料制备以及酸处理过程, 可以获得多种结构的炭基固体酸催化剂。以废油脂为原料时, 由于其含有大量的 FFA, 需要通过同时催化酯化与酯交换反应来制备生物柴油。同时, 也可将废油脂全部预酸化为脂肪酸后作为反应原料。因此, 炭基固体酸在催化酯化反应过程中的活性也很关键。一种具有高活性的炭基固体酸催化剂, 可通过比较多种该类催化剂在催化酯化反应或同时催化酯化与酯交换反应过程制备生物柴油时产品的收率来得到。

### 3.1 催化酯化反应制备生物柴油

当废油脂中含有微量的甘油酯、FFA 含量很高时, 可主要通过催化 FFA 的酯化反应来得到较高的生物柴油产率。不同炭基固体酸催化酯化反应来制备生物柴油的情况如表 1 所示。

炭基固体酸的炭结构对活性有显著的影响。根据石墨化程度的容易, 分为软碳(易石墨化, 石墨微晶尺寸大)和硬碳(难石墨化, 石墨微晶尺寸小)。不同炭前驱物经过炭化获得的炭的微观结构不同。由表 1 可知, 以葡萄糖为炭化前驱体, 经炭化和磺化两步法合成的炭基固体酸, 得到的炭基为硬碳材料, C 键易结合  $-SO_3H$ 。其比强酸性离子交换树脂 Nafion 和铈酸具有更高浓度的  $-SO_3H$  酸性官能团, 从而具有更高的催化活性。在硬碳固体酸催化剂中,  $-SO_3H$  与 C 以  $sp^3$  杂化轨道形式形成了共价键, 可在反应过程中保持稳定。炭化温度也会显著影响炭材料中的石墨化程度。这一点进而影响到相应炭基固体酸催化剂上的酸密度, 最后影响到制备的催化剂的活性。经高温炭化时得到的炭材料石墨化程度提高, 进而不利于  $-SO_3H$  与 C 键形成共价键, 从而活性降低。

表 1 固体酸催化剂催化酯化反应比较

催化剂	温度/℃	比表面积/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	酸位密度/ mmol·g <sup>-1</sup>	反应			
				摩尔比	温度/℃	时间/h	转化率/%
磺化介孔炭(OMC-SO <sub>3</sub> H)	150 <sup>②</sup>	741	1.70	乙酸/乙醇=1:10	80	10	74 <sup>[28]</sup>
磺化介孔炭(OMC-SO <sub>3</sub> H)	100 <sup>②</sup>	689	1.95	乙酸/乙醇=1:10	80	10	69 <sup>[28]</sup>
Amberlite XAD 1180 树脂负载葡萄糖(P-C-SO <sub>3</sub> H)	400 <sup>①</sup> , 150~160 <sup>②</sup>	< 1	2.42	棕榈酸/甲醇=1:10	60	1	21 <sup>[32]</sup>
Amberlite XAD 1180 树脂(P-SO <sub>3</sub> H)	300 <sup>①</sup> , 150~160 <sup>②</sup>	—	—	乙酸/甲醇=1:2	60	1	51 <sup>[32]</sup>
磺化聚吡咯纳米球	400 <sup>①</sup> , 40 <sup>②</sup>	—	—	乙酸/甲醇=1:10	55	5	78 <sup>[33]</sup>
Niobic acid	—	128 <sup>[17]</sup>	0.4 <sup>[17]</sup>	乙酸/乙醇=1:10	70	1	17 <sup>[34]</sup>
Nafion	—	< 0.1 <sup>[17]</sup>	0.9 <sup>[17]</sup>	乙酸/乙醇=1:10	70	1	60 <sup>[34]</sup>
葡萄糖	400 <sup>①</sup> , 150 <sup>②</sup>	4	1.5	油酸/甲醇=1:10	80	5	95 <sup>[35]</sup>
单壁碳纳米管	250 <sup>②</sup>	500	0.67	乙酸/乙醇=1:10	70	1	78 <sup>[36]</sup>
多壁碳纳米管	250 <sup>②</sup>	180	1.90	乙酸/乙醇=1:10	70	1	58 <sup>[36]</sup>
活性炭	250 <sup>②</sup>	1200	0.06	乙酸/乙醇=1:10	70	1	30 <sup>[36]</sup>

注: ①炭化; ②磺化。

孔道结构也显著影响生物柴油的催化酯化制备。例如, 通过一种多孔载体负载葡萄糖进行炭化得到的炭基结构中存在更多的大孔; 其在磺化过程中可以使更多的一SO<sub>3</sub>H 与炭基上的 C 键形成稳定的共价键, 这样提高了固体酸的酸性。当选择一种介孔碳材料作为炭基时, 尽管孔径较小(2.1~4.3 nm), 但是由于比表面大(689~813 m<sup>2</sup>/g), 在催化剂外表面已经具有大量的酸性位, 可使反应物进行充分反应, 因而具有较高的催化活性。

### 3.2 同时催化酯化与酯交换反应制备生物柴油

如废油脂中除了脂肪酸和水分以外, 还含有大量的甘油酯时, 通过预酸化处理将这些甘油酯转化为脂肪酸, 再通过酯化反应来制备生物柴油的工艺, 将产生大量的废水而对环境带来破坏。因此, 如能在催化酯化反应的过程中, 同时进行催化甘油酯的酯交换反应非常关键。在脂肪酸基本转化以及部分甘油酯转化后, 不改变催化剂, 而只改变反应的温度以及醇油比, 达到继续转化甘油酯为产品的目的, 这样可极大地提高以废油脂为原料制备生物柴油的效率。

Zong 等<sup>[35]</sup> 发现, 以葡萄糖为炭化前驱体得到的炭基固体酸为催化剂, 废油脂的转化率可达到 94%。Kulkarni 等<sup>[30]</sup> 将 Keggin 型结构的杂多酸 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 分别固载在 ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和活性炭上, 发现 ZrO<sub>2</sub> 固载 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 的催化活性最高; 活性炭固载 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 的催化活性最差。这是由于 ZrO<sub>2</sub> 固载 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 后, 形成了强 Lewis 酸位; 而活性炭主要包括石墨化碳层结构, 不易结合一SO<sub>3</sub>H 形成酸性位, 且孔径小(1.4 nm), 因此催化活性差。

## 4 结语

炭基固体酸具有结构可控、孔径可调、一SO<sub>3</sub>H 酸位密度高、可高活性催化酯化/酯交换反应、稳定性好等优良特性, 提供了可适用于我国生物柴油生产的高性能催化剂需求。随着炭基固体酸催化剂研究的深入, 一方面, 其显著拓展丰富了炭材料的广泛应用, 为众多纳米材料提供了应用前景; 另一方面, 高性能高效率的催化酯化、酯交换反应的炭基固体酸开发必将走出实验室, 进入工厂, 实现生物柴油的高效生产。

## 参考文献

- [1] Ma F, Hama M A. Biodiesel production: A review[J]. *Bioresource Technology*, 1999, 70(7): 1-15.
- [2] 吴芹, 陈和, 韩明汉, 等. 高活性酸性离子液体催化制备生物柴油[J]. *催化学报*, 2006, 27(4): 294-296.
- [3] 亓荣彬, 朴香兰, 王玉军, 等. 第二代生物柴油及其制备技术研究进展[J]. *现代化工*, 2008, 28(3): 27-30.
- [4] 刘宏娟, 杜伟, 刘德华. 生物柴油及 1,3-丙二醇联产工艺产业化进展[J]. *化学进展*, 2007, 19(7/8): 1185-1189.
- [5] 吴慧娟, 许世海, 张文田. 生物柴油研究与应用现状[J]. *现代化工*, 2007, 27(增 1): 13-16.
- [6] Peng B X, Shu Q, Wang J F, *et al.* Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis[J]. *Process Safety and Environmental Protection* 2008, 86(6): 441-447.
- [7] Shu Q, Wang J F, Peng B X, *et al.* Predicting the surface tension of biodiesel fuels by the mixture topological index method[J]. *Fuel*, 2008, 87(17/18): 3586-3590.
- [8] Geppen J V. Biodiesel processing and production[J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86(10): 1097-1107.
- [9] Gui M M, Lee K T, Bhatia S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil

- vs. waste edible oil as biodiesel feedstock [ J ] . Energy, 2008, 33(11): 1646—1653.
- [ 10 ] Zheng S, Kates M, Dubé M A, *et al.* Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil [ J ] . Biomass and Bioenergy, 2006, 30(3): 267—272.
- [ 11 ] Bhatti H N, Hanif M A, Qasim M, *et al.* Biodiesel production from waste tallow [ J ] . Fuel, 2008, 87(13/14): 2961—2966.
- [ 12 ] Kasim N S, Tsai T H, Gunawan S, *et al.* Biodiesel production from rice bran oil and supercritical methanol [ J ] . Bioresource Technology, 2009, 100(8): 2399—2403.
- [ 13 ] 陈志锋, 吴虹, 宗敏华. 固定化脂肪酶催化高酸废油脂酯交换生产生物柴油 [ J ] . 催化学报, 2006, 27(2): 146—150.
- [ 14 ] 易伍浪, 韩明汉, 吴芹, 等. Brønsted 酸离子液体催化废油脂制备生物柴油 [ J ] . 过程工程学报, 2007, 7(6): 1144—1148.
- [ 15 ] Rodríguez R F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis [ J ] . Carbon, 1998, 36(3): 159—175.
- [ 16 ] Toda M, Takagaki A, Okamura M. Biodiesel made with sugar catalyst [ J ] . Nature, 2005, 438(7065): 178.
- [ 17 ] Takagaki A, Toda M, Okamura M. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid [ J ] . Catalysis Today, 2006, 116(2): 157—167.
- [ 18 ] Zhang J, Liu X, Blume R, *et al.* Surface-modified carbon nanotubes catalyze oxidative dehydrogenation of *n*-butane [ J ] . Science, 2008, 322(5898): 73—77.
- [ 19 ] Pan X L, Fan Z L, Chen W, *et al.* Enhanced ethanol production inside carbon nanotube reactors containing catalytic particles [ J ] . Nature Mater, 2007, 6(7): 507—511.
- [ 20 ] Vicente G, Martínez M, Aracil J. Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems [ J ] . Bioresource Technology, 2004, 92(3): 297—305.
- [ 21 ] Joaquín P R, Isabel D, Federico M, *et al.* Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts [ J ] . Applied Catalysis A: General, 2003, 254(2): 173—188.
- [ 22 ] Machado M D, Perez P J, Sastre E, *et al.* Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves [ J ] . Applied Catalysis A: General, 2000, 203(2): 321—328.
- [ 23 ] Shu Q, Yang B L, Yuan H, *et al.* Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La<sup>3+</sup> [ J ] . Catalysis Communications, 2007, 8(12): 2159—2165.
- [ 24 ] Nakajima K, Hara M. Environmentally benign production of chemicals and energy using a carbon-based strong solid acid [ J ] . Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(12): 3725—3734.
- [ 25 ] Bozek W E, Gmehling J. Kinetic study of transesterification of methyl acetate with *n*-butanol catalyzed by NKC-9 [ J ] . Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(2): 6648—6654.
- [ 26 ] Heidekum A, Harmer M A, Hoelderich W F. Addition of carboxylic acids to cyclic olefins catalyzed by strong acidic ion-exchange resins [ J ] . Journal of Catalysis, 1999, 181(2): 217—222.
- [ 27 ] Peng F, Zhang L, Wang H J, *et al.* Sulfonated carbon nanotubes as a strong protonic acid catalyst [ J ] . Carbon, 2005, 41(11): 2397—2429.
- [ 28 ] Liu R, Wang X Q, Zhao X, *et al.* Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel [ J ] . Carbon, 2008, 46(13): 1664—1669.
- [ 29 ] Okamura M, Takagaki A, Toda M, *et al.* Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon [ J ] . Chemistry of Materials, 2006, 18(13): 3039—3045.
- [ 30 ] Kulkarni M G, Rajesh G, Meher L C, *et al.* Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification [ J ] . Green Chemistry, 2006, 8(12): 1056—1062.
- [ 31 ] Hara M, Yoshida T, Takagaki A. A carbon material as a strong protonic acid [ J ] . Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(22): 2955—2958.
- [ 32 ] Mo X H, Lotero E, Lu C Q. A novel carbon composite solid catalyst for biodiesel synthesis [ J ] . Catalysis Letters, 2008, 123(1/2): 1—6.
- [ 33 ] Tian X N, Sub F B, Zhao X S. Sulfonated polypyrrole nanospheres as a solid acid catalyst [ J ] . Green Chemistry, 2008, 10(9): 951—956.
- [ 34 ] Nakajima K, Tomita I, Hara M. A stable and highly active hybrid mesoporous solid acid catalyst [ J ] . Advanced Materials, 2005, 17(15): 1839—1842.
- [ 35 ] 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.
- [ 36 ] Yu H, Jin Y G, Li Z L, *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated single-walled carbon nanotubes and their performance as solid acid catalyst [ J ] . Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(3): 432—443. ■