

文章编号: 0253-2409(2013)11-1322-06

SO₄²⁻/ZrO₂ 的制备工艺对催化橡胶籽油裂解油酯化的影响

张萍¹, 李露^{1,2}, 于凤丽³, 解从霞³, 于世涛¹, 刘仕伟¹, 刘福胜¹

(1. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 吉林大学 无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林 长春 130012;
3. 青岛科技大学 化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 以 SO₄²⁻/ZrO₂ 为催化剂对橡胶籽油裂解油进行甲酯化。研究了锆源、焙烧温度及焙烧时间对催化剂活性的影响, 分别采用氨气吸附程序升温脱附 (NH₃-TPD) 和吡啶红外 (Py-IR) 对固体酸 SO₄²⁻/ZrO₂ 的酸性和酸型进行分析。实验结果表明, 以 ZrOCl₂ 为锆源, 550 °C 焙烧 4 h 所得固体酸 SO₄²⁻/ZrO₂ 的催化活性最好, 性能较稳定。对酯化产物的组成及性能进行了考察, 结果表明, 酯化产物的各项性能均优于传统工艺制备的生物燃油, 且与 0# 柴油相近。

关键词: 橡胶籽油裂解油; SO₄²⁻/ZrO₂; 酯化; 生物燃油

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A

Preparation of SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst and its performance in the esterification of pyrolytic rubber seed oil

ZHANG Ping¹, LI Lu^{1,2}, YU Feng-li³, XIE Cong-xia³, YU Shi-tao¹, LIU Shi-wei¹, LIU Fu-sheng¹

(1. College of Chemical Engineering Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry at Jilin University, Changchun 130012, China;

3. College of Chemistry and Molecular Engineering of Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Esterification of pyrolytic rubber seed oil with SO₄²⁻/ZrO₂ solid acid as catalyst was investigated; the effects of zirconium sources, calcination time and temperature on the catalytic performance were considered. The acidic properties of the SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst were characterized by temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD) and pyridine adsorption infrared spectroscopy (Py-IR). The results indicated that the SO₄²⁻/ZrO₂ solid acid prepared by using ZrOCl₂ as zirconium source and calcined at 550 °C for 4 h exhibits high catalytic activity and stability in the esterification of the pyrolytic rubber seed oil. The esterification product obtained as a bio-oil was superior to those prepared via conventional methods; its properties are similar to those of 0# diesel oil.

Key words: pyrolysis oil of rubber seed oil; SO₄²⁻/ZrO₂; esterification; bio-oil

橡胶树是一类提供橡胶原料的重要经济作物, 在中国的种植面积超过 8.75×10⁹ m²。橡胶籽产量丰富, 按出油率 25% 计算, 全中国每年可产橡胶籽油约 4.0×10⁵ t。但橡胶籽油酸值高, 含有各种胶质 (橡胶 0.5% ~ 1.0%), 使得当前橡胶籽油除极少部分用于生成食用油和提取不饱和脂肪酸外, 大部分被浪费掉^[1]。

以橡胶籽油为原料, 经高温催化裂解, 是生产生物物质油的重要途径之一。但橡胶籽油裂解油中含有大量的高级脂肪酸, 导致其酸值过高, 易腐蚀发动机设备; 同时高级脂肪酸具有较高的极性和熔点, 使裂解油低温流动性较差^[2,3], 这极大地限制了橡胶籽油的应用。将裂解油甲酯化, 即将裂解油中的高级脂肪酸甲酯化制备生物燃油^[4,5], 一方面有效地降低了裂解油的酸值; 另一方面可以解决脂肪酸在低

温下析出的问题。这不仅解决了橡胶籽油利用率低的问题, 而且为制备生物燃油提供了新的原料, 且后处理工艺简便。

在脂肪酸甲酯化反应中, 一般采用均相无机酸 (如: 硫酸) 作为催化剂, 其缺点为后处理复杂, 易产生三废、环境污染严重^[6-8]。与无机酸相比, 非均相固体酸的低腐蚀性、易于产品分离、能循环使用、对环境友好、制备与储存相对较容易的特点, 使其在酯化反应中显现出较大的优势^[9-11]。因此, 本研究采用固体酸 SO₄²⁻/ZrO₂ 作催化剂, 对橡胶籽油裂解油进行甲酯化, 确定适宜的催化剂合成工艺, 使裂解油酯化产物的性能与 0# 柴油的要求相近。

1 实验部分

1.1 主要试剂

收稿日期: 2013-05-08; 修回日期: 2013-07-21。

基金项目: “十二五”农村领域国家科技计划(2011BAD22B05); 无机合成与制备化学国家重点实验室(吉林大学)开发课题(2011-18); 青岛市应用基础项目(10-3-4-1-jch); 山东省高等学校科技计划项目(J11LB05)。

联系作者: 于世涛(1963-), 男, 教授。

主要试剂: 氧氯化锆、硫酸锆、硝酸锆、浓氨水 (25% ~ 28%)、浓硫酸 (98%)、甲醇、氢氧化钾、无水乙醇, 以上试剂均为分析纯, 橡胶籽油裂解油 (自制)。

1.2 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的制备

取一定量的锆源完全溶于水, 加入一定量浓氨水, 调节混合物 pH 值为 9.0 ~ 10.0, 将混合物移入高压釜, 在 20 °C 下陈化 24 h, 抽滤, 洗涤, 将沉淀物置于干燥箱中, 100 °C 烘干, 研磨, 放入一定浓度硫酸中, 浸渍 24 h, 抽滤, 将沉淀物 100 °C 烘干, 研磨, 放入马弗炉, 在一定温度下焙烧一定时间, 即得固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 。

采用 MICROMERITICS AutoChen II 2920 全自动程序升温化学吸附仪进行 NH_3 -TPD 酸性测试。测试样品用量约为 0.1 g。在氩气流下, 室温程序升温至 400 °C (10 °C/min), 保持 30 min 后降温至 50 °C 开始吸附氨气 60 min, 接着用氩气吹扫 30 min, 然后程序升温至 800 °C (10 °C/min) 记录脱附量。

采用 Thermo Fisher Nicolet iN10 傅里叶变换红外显微分析光谱仪进行吡啶 Py-IR 酸种类测试。取一定量样品压成直径为 10 mm 的薄片, 将此薄片放入真空样品池中, 在 400 °C 和小于 10^{-3} Pa 条件下预处理 2 h, 降至室温后, 在 2 Pa 下吸附吡啶 15 min, 150 °C 排气除去样品表面物理吸附的吡啶, 降至室温后测定其红外光谱。

1.3 橡胶籽油裂解油的酯化

取适量橡胶籽油裂解油、一定量甲醇和一定量固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 加入高压反应釜中。在反应温度 100 °C, 反应时间 6 h, 醇油比为 1.25:1, 催化剂用量为橡胶籽油裂解油用量的 5% 的条件下进行酯化反应, 结束反应后取出反应釜, 冷却至室温。采用滴定的方法, 测定橡胶籽油裂解油及酯化产物的酸值, 计算酯化率, 公式见式 (1)。

$$\text{酯化率}(\%) = (1 - \text{酯化产物酸值} / \text{橡胶籽油裂解油酸值}) \times 100\% \quad (1)$$

酯化反应产物采用装配 VF-5ht 毛细管柱 (30 m \times 250 μm \times 0.1 μm) 的 Agilent6890 气相色谱-质谱联用仪测定, 测试条件: 进样口温度 280 °C, 检测器温度 300 °C, 初始柱温 50 °C, 停留 2 min 后, 以 10 °C/min 速率程序升温至 280 °C 保持 4 min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的筛选

选用不同的催化剂催化橡胶籽油裂解油的酯化反应, 结果见表 1。由表 1 可知, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 具有与传统的 H_2SO_4 和 Na_2CO_3 相当的催化活性, 并明显高于 MCM-41、SBA-15 和 USY 等介孔和微孔催化剂。在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化下, 裂解油的酯化率高, 酸值从 70.65 mg/g 降至 0.27 mg/g。因此, 本研究采用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 作为酯化反应的催化剂, 考察了催化剂的制备条件对其催化性能的影响。

表 1 不同催化剂的催化活性
Table 1 Catalytic activity of different catalysts

Catalytic	2 mol/L H_2SO_4	Na_2CO_3	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	MCM-41	SBA-15	USY
Acid value of pyrolysis oil w/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	80.34	80.34	70.65	78.88	72.53	78.88
Acid value of product w/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	4.37	5.76	0.27	62.88	55.32	58.65
Esterification rate w/%	94.56	92.83	99.62	20.28	23.73	25.65

reaction condition: reaction time 6 h, reaction temperature 100 °C, $m(\text{methanol}) : m(\text{oil}) = 1.25 : 1$, $m(\text{catalyst}) : m(\text{oil}) = 5\%$

2.2 制备条件对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化活性的影响

2.2.1 锆源对固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化活性的影响

用不同锆源所制备催化剂催化橡胶籽油裂解油的酯化反应, 结果见表 2。由表 2 可知, 以 ZrOCl_2 为锆源的催化剂催化活性明显高于以 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 为锆源所制备的催化剂, 酯化率可高达 99.62%, 反应产物酸值降至 0.27 mg/g。

采用 NH_3 -TPD 对不同锆源所制备催化剂的酸强度进行表征, 结果见图 1。锆源的不同造成催化

剂酸中心分布不同, 导致催化剂的催化活性存在差异。在 NH_3 -TPD 的脱附曲线中, NH_3 脱附温度越高, 表明催化剂的酸强度越高, 一般情况下, 低温脱附峰 (25 ~ 200 °C) 对应于样品上的弱酸中心; 中温峰 (200 ~ 400 °C) 对应于中强酸中心; 高温峰 (400 °C 以上) 对应于强酸中心, 而脱附面积代表酸中心数目^[12]。由图 1 可知, 以 ZrOCl_2 为锆源的催化剂分别在 300 和 575 °C 有中强酸脱附峰和强酸脱

附峰;以 $Zr(SO_4)_2$ 为锆源的催化剂仅在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 处有一个弱酸脱附峰;以 $Zr(NO_3)_4$ 为锆源的催化剂在 120 和 $590\text{ }^\circ\text{C}$ 有弱酸脱附峰和强酸脱附峰。这说明以 $ZrOCl_2$ 为锆源的 SO_4^{2-}/ZrO_2 催化剂是以中强酸和强酸中心为主,而以 $Zr(SO_4)_2$ 和 $Zr(NO_3)_4$ 为锆

源的 SO_4^{2-}/ZrO_2 催化剂分别是以弱酸中心和强酸中心为主。从脱附峰的面积来看,以 $ZrOCl_2$ 为锆源的 SO_4^{2-}/ZrO_2 催化剂的中强酸和强酸中心的数量明显优于以 $Zr(SO_4)_2$ 和 $Zr(NO_3)_4$ 为锆源的 SO_4^{2-}/ZrO_2 催化剂。

表 2 锆源对固体酸 SO_4^{2-}/ZrO_2 催化性能的影响

Source of zirconium	$Zr(SO_4)_2$	$Zr(NO_3)_4$	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$
Acid value of pyrolysis oil $w/(mg \cdot g^{-1})$	83.81	83.81	70.65
Acid value of product $w/(mg \cdot g^{-1})$	23.31	9.92	0.27
Esterification rate $w/\%$	72.19	88.16	99.62

reaction condition; reaction time 6 h, reaction temperature $100\text{ }^\circ\text{C}$, $m(\text{methanol}) : m(\text{oil}) = 1.25 : 1$, $m(\text{catalyst}) : m(\text{oil}) = 5\%$

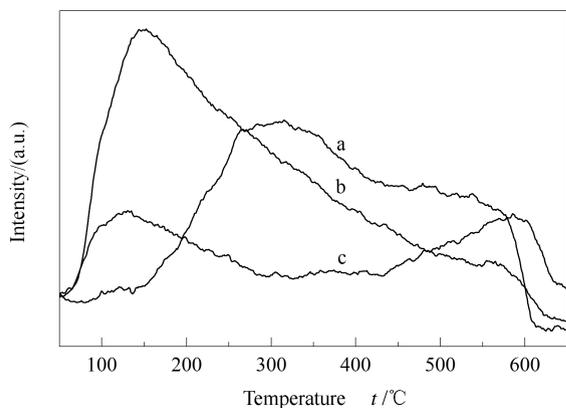


图 1 不同锆源催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

Figure 1 NH_3 -TPD patterns of catalyst with different source of zirconium

a: $ZrOCl_2$; b: $Zr(SO_4)_2$; c: $Zr(NO_3)_4$

图 2 为不同锆源催化剂的 Py-IR 谱图,利用 Py-IR 可测定催化剂表面的 Brønsted (B) 酸和 Lewis (L) 酸。以 $ZrOCl_2$ 为锆源的固体酸 SO_4^{2-}/ZrO_2 在 $1400 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$, 出现 1425 、 1490 、 1540 和 1640 cm^{-1} 的吸收峰,其中,在 1425 、 1540 cm^{-1} 附近的吸收峰分别是吡啶与表面 B 酸位和 L 酸位作用后形成的特征吸收峰^[13,14],即催化剂表面同时具有 B 酸和 L 酸,而 1490 cm^{-1} 处为 B 酸和 L 酸的总峰^[15]。以 $Zr(SO_4)_2$ 为锆源的催化剂在 1490 cm^{-1} 处有较弱的吸收峰,其他吸收峰比较分散且更弱;以 $Zr(NO_3)_4$ 为锆源的催化剂在 1360 、 1420 和 1480 cm^{-1} 处有吸收峰。三种催化剂在 1490 cm^{-1} 处的吸收峰强度为 $ZrOCl_2 > Zr(NO_3)_4 > Zr(SO_4)_2$,即表面酸中心数为 $ZrOCl_2 > Zr(NO_3)_4 > Zr(SO_4)_2$ 。与 NH_3 -TPD 谱图中酸中心分布相符。

从以上分析可以看出,具有大量中强酸和强酸中心的催化剂适合于催化本酯化反应,因此,作者选

用 $ZrOCl_2$ 为锆源,制备 SO_4^{2-}/ZrO_2 催化剂,开展下面的研究。

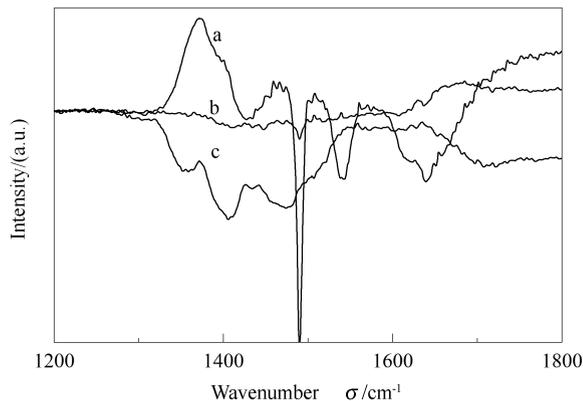


图 2 不同锆源催化剂的 Py-IR 谱图

Figure 2 Py-IR patterns of catalyst with different source of zirconium

a: $ZrOCl_2$; b: $Zr(SO_4)_2$; c: $Zr(NO_3)_4$

2.2.2 焙烧时间和焙烧温度对固体酸 SO_4^{2-}/ZrO_2 催化活性的影响

用不同焙烧时间和焙烧温度所制备的催化剂催化橡胶籽油裂解油的酯化反应,结果见图 3。由图 3 可知, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h 所得催化剂的活性最好,明显高于其他条件所得催化剂。

焙烧时间和焙烧温度的不同会造成催化剂酸类型和数量分布不同,导致催化剂的催化活性存在差异,因此,采用 Py-IR 技术对不同焙烧时间和温度下制得的催化剂的酸型和酸中心的数量进行了考察。图 4 为不同焙烧时间催化剂的 Py-IR 谱图。由图 4 可知,三种焙烧时间的催化剂均在 1450 、 1490 和 1540 cm^{-1} 附近有吸收峰,即三种催化剂上同时存在 B 酸和 L 酸,但是焙烧 4 h 的吸收峰更明显,即其酸中心数更多。

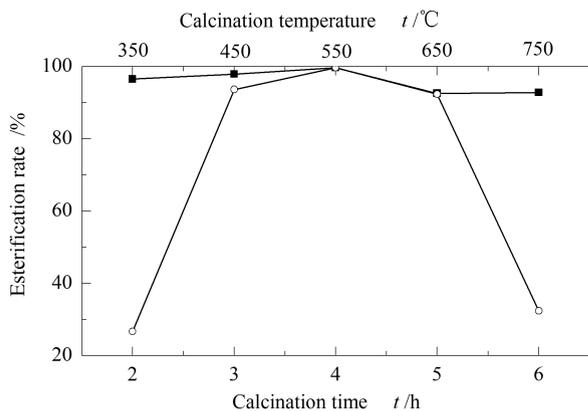


图 3 焙烧时间和焙烧温度对固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 性能的影响

Figure 3 Effects of calcination time and temperature on performance of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid catalyst

■: time; ○: temperature

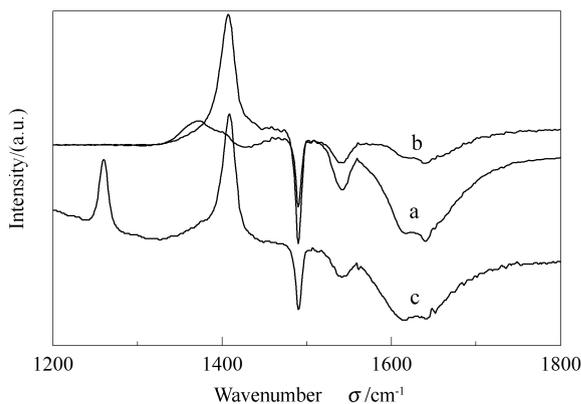


图 4 不同焙烧时间催化剂的 Py-IR 谱图

Figure 4 Py-IR patterns of catalyst with different calcination time
a: 2 h; b: 4 h; c: 6 h

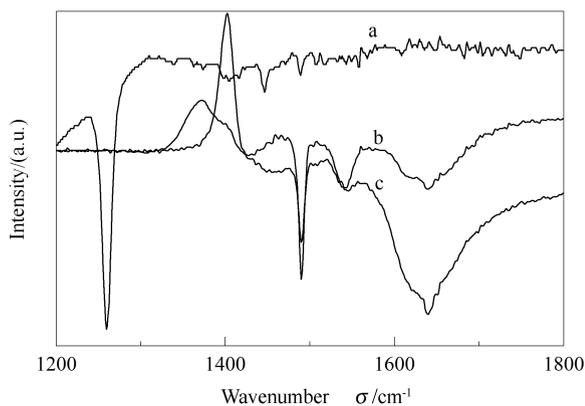


图 5 不同焙烧温度催化剂的 Py-IR 谱图

Figure 5 Py-IR patterns of catalyst with different calcination temperature
a: 750 °C; b: 550 °C; c: 350 °C

图 5 为不同焙烧温度催化剂的 Py-IR 谱图。由图 5 可知, 750 °C 焙烧的催化剂在 1 440 和 1 490 cm^{-1} 处有吸收峰, 即只具有 L 酸; 550 °C 焙烧的催化剂在 1 425、1 490 cm^{-1} 和 1 540 cm^{-1} 处有吸收峰, 即同时具有 L 酸和 B 酸; 350 °C 焙烧的催化剂在 1 490、1 540 cm^{-1} 处有吸收峰, 即只具有 B 酸; 三种催化剂在 1 490 cm^{-1} 处的吸收峰强度为 550 °C > 350 °C > 750 °C, 即酸中心数为 550 °C > 350 °C >

750 °C。这可能是由于焙烧温度过低时催化剂中形成的主要为无机双齿螯合物结构的 S=O 键, 该键主要是离子型的, 但是具有部分共价键性质, 引导产生的酸强度较弱, 主要为 B 酸, 且温度较低时, 催化剂的比表面积较小, 表面的酸中心较少; 焙烧温度升至 550 °C 时催化剂中有一部分无机双齿螯合物结构的 S=O 键转变为有机硫酸酯结构的 S=O 键, 该键具有高度的共价双键性质, 能够引导产生强酸性质, 使催化剂表面同时具有 B 酸和 L 酸, 且随温度升高催化剂比表面积增大, 酸中心数增多; 而温度过高, 达到 750 °C 时, 催化剂上只有有机硫酸酯结构的 S=O 键, 表面只有 L 酸且酸性减弱, 同时其表面的 SO_4^{2-} 分解流失严重, 部分形成硫酸盐, 且结构遭到破坏, 比表面积下降, 导致酸中心数减少^[16,17]。

综上所述, 在本研究中, 以 ZrOCl_2 为锆源, 550 °C 焙烧 4 h 所得固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 因具有中强酸和强酸中心, 且酸中心数最多, 故其催化活性最好。

2.3 催化剂重复使用性能

以最优 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化橡胶籽油裂解油的酯化反应, 考察催化剂的重复使用性能。酯化结束后, 将混合液过滤、无水乙醇洗涤、干燥、焙烧, 回收的催化剂用于下次反应。

表 3 催化剂重复使用性能
Table 3 Reusability of the catalyst

Reaction times	Acid value of pyrolysis oil $w/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Acid value of product $w/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Esterification rate $w/\%$
1	111.45	1.78	98.40
2	111.45	3.62	96.75
3	111.45	7.60	93.18

reaction condition: reaction time 6 h, reaction temperature 100 °C, $m(\text{methanol}):m(\text{oil})=1.25:1$, $m(\text{catalyst}):m(\text{oil})=5\%$

实验结果(见表3)表明,催化剂重复使用3次后,其催化活性仍然很高,但是随着使用次数的增加其活性稍有降低,可能是由于催化剂表面的活性组分流失,使催化剂表面的酸中心减少,催化活性降低。

2.4 裂解油酯化产物的分析

通过GC-MS对裂解油酯化产物的组成进行了分析,对比酯化前裂解油的组成,酯化产物中增加了多种脂肪酸甲酯,并且总含量较大(见表4),有效地降低了羧酸的含量,而且脂肪酸甲酯本身就是柴油的重要组成,其燃烧性能也将有所提高,增加其实用性。

通过测定橡胶籽油裂解油和酯化产物的密度、运动黏度、含水率、热值和酸值等性能,并与裂解油、生物柴油和0#柴油进行比较,结果见表5。由表5可知,酯化产物的热值由酯化前的38.08 kJ/g提高

至42.03 kJ/g;酸值降至0.27 mg/g,降幅显著;密度与0#柴油相近;运动黏度降至0#柴油的标准范围内;酯化产物的性能明显优于传统方法制备的生物柴油。

表4 酯化产物的组成

Table 4 Component of the product

Retention time <i>t</i> /min	Component name	Pct total/%
9.234	methyl caprylate	3.168
10.725	methyl nonanoate	3.089
12.138	methyl decanoate	5.358
13.451	pentadecane	4.475
14.692	hexadecane	3.120
15.892	heptadecane	4.597
19.194	methyl hexadecanoate	14.589
21.113	methyl 11-hexadecenoate	18.122

表5 酯化产物与裂解油、生物燃油(GB/T20828)和0#柴油(GB252-2011)的性能
Table 5 Properties of the product compared with pyrolysis oil, bio-oil(GB/T20828) and 0# diesel(GB252-2011)

Items	Pyrolysis oil	Product	Biodiesel	0# diesel
Density(20 °C) $\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	882	861	≈885	820~860
Viscosity(40 °C) $\mu/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	4.21	4.17	≈4.5	3.0~8.0
Moisture content <i>w</i> /%	0.37	0.19	-	-
Calorific value <i>Q</i> /(kJ·g ⁻¹)	38.08	42.03	≈38	46
Acid value <i>w</i> /(mg·g ⁻¹)	70~110	0.27	<0.8	≤0.08

3 结论

以ZrOCl₂为锆源,采用低温陈化法制备的固体酸SO₄²⁻/ZrO₂在催化橡胶籽油裂解油酯化反应中表现出良好的催化活性和稳定性,且所制得的生物

燃油性能良好。该研究为橡胶籽油的深加工利用提供了良好的催化剂,同时也为其他废弃油脂的利用提供了良好的催化剂。

参考文献

- [1] 刘守庆,李雪梅,敖新宇,刘祥义,陈玉惠. 橡胶籽油制备生物柴油的工艺研究[J]. 可再生能源, 2010, 28(5): 72-75. (LIU Shou-qing, LI Xue-mei, AO Xin-yu, LIU Xiang-yi, CHEN Yu-hui. Study on the technology for biodiesel production with Rubber Seed oil as feedstock[J]. Renewable Energy Resources, 2010, 28(5): 72-75.)
- [2] LIMAA D G, SOARES V C D, RIBEIRO E B, CARVALHO D A, CARDOSO E C V, MONDIM K C, RUBIM J C, SUAREZ P A Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2004, 71(2): 987-996.
- [3] XU J M, JIANG J C, CHEN J, SUN Y X. Biofuel production from catalytic cracking of woody oils[J]. Bioresour Technol, 2010, 101(14): 5586-5591.
- [4] CHUNG K H, CHANG D R, PARK B G. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts[J]. Bioresour Technol, 2008, 99(16): 7438-7443.
- [5] PENG J, CHEN P, LOU H, ZHENG X M. Upgrading of bio-oil over aluminum silicate in supercritical ethanol[J]. Energy Fuels, 2008, 22(5): 3489-3492.
- [6] MARCHETTI J M, ERRAZU A F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides[J]. Biomass Bioenergy, 2008, 32(9): 892-895.
- [7] EAWARD C. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties[J]. Process Biochem, 2001, 37(1): 65-71.

- [8] MACHAEL J. Haas improving the economics of biodiesel production though the use of low value lipids as feedstocks; Vegetable oil soap stock [J]. *Fuel Process Technol*, 2005, **86**(10): 1087-1096.
- [9] 李秀凤, 包桂蓉, 王华. 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -Ce 催化小桐子油脂肪酸制备生物柴油的实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2012, **40**(1): 37-42.
(LI Xiu-feng, BAO Gui-rong, WANG Hua. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. fatty acids using solid acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -CeO₂ as catalyst[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, **40**(1): 37-42.)
- [10] 陈颖, 孙雪, 李慧, 白云波. 稀土改性对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂结构与催化活性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2012, **40**(4): 412-417.
(CHEN Ying, SUN Xue, LI Hui, BAI Yun-bo. Effect of rare earth modification on structure and catalytic properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid catalyst[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, **40**(4): 412-417.)
- [11] WANG Y H, DONG S X, LU G Z. Structure and catalytic properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst modified by different rare earth compounds[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **23**(4): 677-682.
- [12] 陈崇城, 陈航榕, 俞建长, 叶争青, 施剑林. 多级孔 WO_3/ZrO_2 固体酸催化剂的制备与表征[J]. *催化学报*, 2011, **32**(4): 647-651.
(CHEN Chong-cheng, CHEN Hang-rong, YU Jian-chang, YE Zheng-qing, SHI Jian-lin. Preparation and characterization of WO_3/ZrO_2 solid acid catalyst with hierarchilly porous structure[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, **32**(4): 647-651.)
- [13] EMEIS C A. Determination of integrated molar of coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysis[J]. *J Catal*, 1993, **141**(2): 347-354.
- [14] GLAZUNOV V P, ODINOKOV S E. Infrared spectra of pyridinium salts in solution- I. The region of middle frequencies[J]. *Spectrochim Acta A*, 1982, **38**(4): 399-408.
- [15] 唐庆余. 红外光谱测定固体酸催化剂表面酸性[J]. *石油与化工*, 2004, **15**(4): 28-29.
(TANG Qing-yu. Determination of surface acidity of solid-acid catalysts by FT-IR[J]. *Refining and Chemical Industry*, 2004, **15**(4): 28-29.)
- [16] 申延明, 戎梅竹, 刘宏伟, 吴静. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸的制备及其催化合成 ETBE 的研究[J]. *石油炼制与化工*, 2006, **37**(8): 12-15.
(SHEN Yan-ming, RONG Mei-zhu, LIU Hong-wei, WU Jing. Study on preparation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid catalyst and its catalytic performance in ETBE synthesis[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2006, **37**(8): 12-15.)
- [17] 王知彩, 水恒福, 裴占宁, 高晋生. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 酸性及其催化液化性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2008, **36**(1): 10-14.
(WANG Zhi-cai, SHUI Heng-fu, PEI Zhan-ning, GAO Jin-sheng. Acidity and catalytic property of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ on the hydro-liquefaction of coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2008, **36**(1): 10-14.)