

餐厨废油脂肪酸固体酸催化气相反应制备生物柴油^{*}刘伟伟^{1,2} 马欢³ 袁丽霞¹ 姚建铭¹ 吴金勇¹ 陈祥松¹

(1. 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031; 2. 安徽农业大学工学院, 合肥 230036;

3. 安徽农业大学生命科学学院, 合肥 230036)

摘要:为实现高酸值油料更加高效、绿色的生物柴油制备,以餐厨废油水解后脂肪酸为原料,采用强酸性阳离子交换树脂为固体酸催化剂,在气相反应条件下进行酯化反应制备生物柴油。采用正交试验设计的方法考察了催化剂用量、反应时间、反应温度等因素对酯化效果的综合影响,获得最佳的工艺条件为:催化剂质量分数 15%,反应时间 60 min,反应温度 105℃。在此条件下催化剂可重复使用 5 次,制备的生物柴油酸值(以 KOH 计)仅为 0.64 mg/g,酯化率可达 99.65%,产品达到 GB/T 20828—2007 相关标准。

关键词:生物柴油 餐厨废油 气相反应 固体酸催化剂

中图分类号:TK6; TE667 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-1298(2014)08-0201-05

引言

长期以来,原料成本及供应问题一直是制约我国生物柴油产业发展的瓶颈^[1-2],受资源及经济发展水平的限制,结合食品安全、废弃物资源回收利用,大量高酸值的废弃油脂、野生油料等成为我国生物柴油制备的主要原料^[3-8]。利用酸催化直接进行酯交换反应常需要较高的温度、压力及较长的反应时间,从而带来成本和能耗的增加。而直接进行碱催化的酯交换反应易发生皂化反应,从而导致生成的脂肪酸酯和甘油的分离困难^[9-10]。“两步法”是主流的生物柴油制备方法^[11-15],其包括 2 种工艺:先进行酯化预处理降低油脂的酸值(以 KOH 计)至 1.0 mg/g 以下,再进行酯交换反应制备生物柴油;或先将高酸值油料彻底水解制备脂肪酸,再通过酯化反应制备生物柴油。酯化反应广泛采用强酸(如浓 H₂SO₄)为均相催化剂,其反应时间长、温度高、能耗大、设备腐蚀严重,排放含酸废水易造成严重的环境污染^[10],利用固体酸/碱、脂肪酶等非均相催化剂或高压水热/超临界反应可有效解决以上缺点^[16-23],但其使用成本和催化效果却影响了其大规模工业化应用。气相反应是将油脂原料与催化剂混合后加热至 100℃左右,再通入甲醇蒸汽进行酯化反应的工艺,由于反应温度较高、气相反应传质的优化及反应产物的及时转移,气相酯化工艺可显著提

高反应效率、缩短反应时间^[24-25],是一种具有良好应用前景的酯化工艺。

本文以强酸性阳离子交换树脂为固体酸催化剂,采用气相反应的方法,对餐厨废油水解后脂肪酸进行酯化反应,制备生物柴油。

1 试验材料与方法

1.1 原料及试剂

餐厨废油取自中科院等离子体物理研究所食堂餐厨废弃物,酸值(均以 KOH 计)为 71.20 mg/g;苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂,由廊坊市南大树脂有限公司生产;浓硫酸(H₂SO₄)、甲醇(CH₃OH)、十二烷基苯磺酸钠、氢氧化钾(KOH)、无水乙醇(C₂H₅OH)、乙醚(C₄H₁₀O)等均为分析纯。

1.2 餐厨废油水解

餐厨废油水解参照文献[26]方法,水解条件如下:十二烷基苯磺酸钠质量分数 1.5%,浓硫酸质量分数为 10%,油水质量比 2:1,水解时间 10 h。经测定,餐厨废油水解脂肪酸酸值达到 182.13 mg/g。

1.3 气相酯化反应装置及方法

气相酯化反应装置如图 1 所示。

先将餐厨废油脂肪酸与固体酸催化剂按一定比例混合均匀后加入酯化反应器,待油浴温度升至约 100℃时通入甲醇蒸汽,反应过程生成的水随未反应的甲醇蒸汽一起经冷凝管回收,并经甲醇精馏柱提

收稿日期:2014-01-22 修回日期:2014-02-26

^{*} 科技型中小企业创新基金资助项目(11C26213401882)、农业科技成果转化资金资助项目(2013C3008002)和安徽省高校省级自然科学研究资助项目(KJ2014A073)

作者简介:刘伟伟,博士生,安徽农业大学讲师,主要从事生物环境与能源工程研究,E-mail:liuww@ahau.edu.cn

通讯作者:姚建铭,研究员,主要从事离子束微生物工程及餐厨废弃物能源化处置研究,E-mail:jmyao@ipp.ac.cn

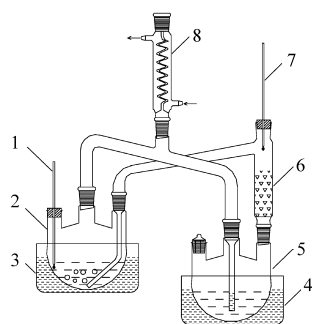


图1 气相反应装置图

Fig.1 Equipment for gaseous esterification reaction

1. 水银温度计 2. 酯化反应器 3. 油浴锅 4. 水浴锅 5. 甲醇蒸气发生器 6. 甲醇精馏柱 7. 酒精温度计 8. 回流冷凝管

纯,始终保持较高纯度的甲醇蒸汽进入酯化反应器。由于反应温度较高、气相反应传质的优化及反应产物的及时转移,气相酯化工艺可显著提高反应效率,缩短反应时间。反应过程中取样测定酸值,当酸值小于等于 0.8 mg/g 时即停止反应,生成物经固液分离、水洗、干燥得到粗脂肪酸甲酯。

1.4 粗脂肪酸甲酯蒸馏精制及产品质量分析

将获得的粗脂肪酸甲酯常压下进行蒸馏精制,回收 360℃ 以下馏分即生物柴油产品,并将其与 GB/T19147—2003 规定的 0 号柴油及 GB/T20828—2007 规定的调合生物柴油 (BD100) 相比较。

1.5 固体酸催化剂再生

当气相反应酯化率明显降低时,即对固体酸催化剂进行再生,再生的方法为:先将固体酸催化剂用无水乙醇-乙醚混合液清洗干净,再采用固体酸 2 倍质量浓度 5% 盐酸 (HCl) 溶液浸泡 2 h 以上,测定其全交换容量,大于 4.5 mmol/g 即可。

1.6 酸值、酯化率及其他理化指标的测定分析

酸值 (AV) 测定采用 GB/T14489.3—93 的方法,即

$$X = 56.1 \frac{V_{\text{KOH}} C_{\text{KOH}}}{m}$$

式中 X——酸值,mg/g
V_{KOH}——滴定消耗 KOH 标准溶液体积,mL
C_{KOH}——KOH 标准溶液浓度, mol/L
m——油样质量,g

酯化反应酯化率 (CR) 计算方法为

$$Y = \frac{X_0 - X_1}{X_0} \times 100\%$$

式中 Y——酯化率,%
X₀——原料酸值,mg/g
X₁——酯化反应后样品酸值,mg/g

生物柴油热值测定采用氧弹法,测量仪器为美国 Parr 公司 6300 型氧弹量热仪;其他指标测定参考

GB/T20828—2007 提供的标准方法。

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量对酯化率的影响

影响酯化反应转化率的条件主要有反应温度、反应时间、油/醇摩尔比和催化剂用量等^[10, 16],传统液体酸催化的酯化反应,由于受到甲醇沸点的限制,反应温度仅为 65℃,反应时间较长 (2 h 左右),同时存在催化剂回收、设备腐蚀等问题。而对于固体酸催化的气相酯化反应,其反应温度可达 100℃ 左右,甲醇蒸汽通入量也与反应温度相耦合。因此本研究首先考察催化剂用量对气相酯化反应的影响。试验设计如下:餐厨废油脂肪酸 100 g,反应温度 100℃,反应时间 120 min,固体酸催化剂质量分数分别为 5%、10%、15%、20%、25%。反应开始后每 30 min 取样测定酸值,计算酯化率,结果见图 2。

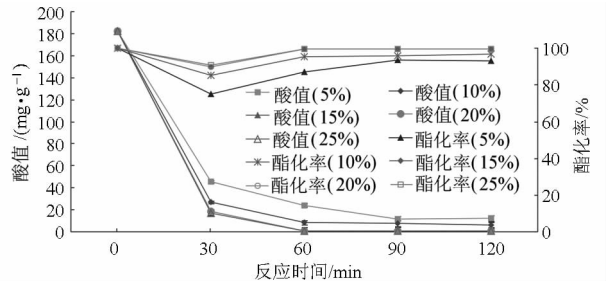


图2 催化剂用量对气相酯化反应的影响

Fig.2 Effect of amount of catalyst to gaseous esterification reaction

图2的试验结果表明,随着反应的进行,各试验组均呈现酸值快速下降、酯化率快速提高的规律;反应至 120 min 时,催化剂质量分数为 5%、10% 的试验组酸值较高,分别为 12.23、6.08 mg/g,尽管酯化率分别已达到 93.28%、96.66%,但其酸值仍不能达到 GB/T20828—2007 中小于等于 0.8 mg/g 的要求;而催化剂质量分数为 15%、20% 的试验组至反应结束时酸值分别降至 0.80、0.76 mg/g,达到小于等于 0.8 mg/g 的要求,酯化率也分别提高至 99.56%、99.58%;催化剂用量为 25% 的试验组至反应结束时酸值为 1.05 mg/g,略高于降至 0.8 mg/g 的要求,其原因可能为反应平衡的限制;同时可以看出,当反应至 60 min 时,催化剂质量分数为 15%、20% 的试验组酸值已分别降至 0.78、0.75 mg/g,即达到小于等于 0.8 mg/g 的要求。

尽管随着催化剂用量的增加,酯化率略有提高,但从经济成本的角度考虑,选择 15% 左右的催化剂用量为宜。

2.2 正交试验

为综合考察催化剂质量分数、反应时间、反应温

度等因素对气相酯化反应的影响,确定最佳反应条件,对催化剂质量分数(A)、反应时间(B)、反应温度(C)3 种因素采用正交设计方法进行优化,选择最佳的反应条件。试验因子安排采用 $L_9(3^4)$ 正交表,物质和条件因子及水平设计见表 1,以气相反应酯化率为考察指标的试验结果和数据分析见表 2,正交试验方差分析结果见表 3。

表 1 正交试验因子水平设计

Tab.1 Factors and levels of orthogonal test			
水平	$a/\%$	b/min	$c/^\circ\text{C}$
1	10	45	95
2	15	60	100
3	20	75	105

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验结果和数据分析

Tab.2 Results of $L_9(3^4)$ orthogonal test and analysis of data					
试验号	A	B	C	空白	酯化率/%
1	1	1	1	1	91.84
2	1	2	2	2	95.72
3	1	3	3	3	97.19
4	2	1	2	3	96.45
5	2	2	3	1	99.63
6	2	3	1	2	96.38
7	3	1	3	2	99.58
8	3	2	1	3	95.42
9	3	3	2	1	99.35
K_1	94.92	95.96	94.55	96.94	
K_2	97.49	96.92	97.17	97.23	
K_3	98.12	97.64	98.80	96.35	
R (极差)	3.20	1.68	4.25	0.87	

注: $F_{0.10}(2,2) = 9.00$, $F_{0.05}(2,2) = 19.00$, $F_{0.01}(2,2) = 99.00$ 。

表 3 正交试验方差分析结果

Tab.3 Analysis of variance of orthogonal test			
因子	偏差平方和	自由度	F
A	17.24	2	14.50
B	4.28	2	3.60
C	27.64	2	23.24
误差	1.19	2	

表 2 的试验结果及数据分析表明,在试验设计的水平内,因子 A 、 B 、 C 均在水平 3 表现出最高的平均气相反应酯化率;各试验组酯化率结果表明,试验组 5 获得最高的酯化率 99.63%,试验组 7 次之,酯化率为 99.58%; R (极差)分析表明,各因子对酯化率影响的大小依次为 C 、 A 、 B ,即反应温度、催化剂用量、反应时间。

从表 3 方差分析结果分析, $F_A = 14.50$, 介于 $F_{0.01}(2,2) = 9.00$ 与 $F_{0.05}(2,2) = 19.00$ 之间,说明

催化剂用量在试验设计水平内对酯化率影响显著,但从其各水平平均酯化率来看,水平 2、水平 3 差别不大; $F_B = 3.60 < F_{0.10}(2,2) = 9.00$,说明反应时间在试验设计水平内对酯化率无显著影响; $F_C = 23.24$,介于 $F_{0.05}(2,2) = 19.00$ 与 $F_{0.01}(2,2) = 99.00$ 之间,说明反应温度在试验设计水平内对酯化率影响极显著。

综合以上分析,得出餐厨废油脂肪酸固体酸催化气相反应的优化条件为:催化剂质量分数 15%、反应时间 60 min、反应温度 105℃,即试验组 5 水平设计。

2.3 验证及放大试验

按照以上试验获得的优化组合条件,取 1 000 g 餐厨废油脂肪酸进行验证及放大试验,结果表明,酸值降至 0.64 mg/g,气相酯化率达到 99.65%,说明正交试验确定的优化条件具有较好的重复性及稳定性。

2.4 固体酸催化剂再生及重复使用效果

为探讨固体酸催化剂的再生及重复使用效果,在放大试验的基础上,按照 1.5 节方法对所使用的催化剂进行再生,并按照正交试验获得的优化条件进行重复试验,结果见图 3。

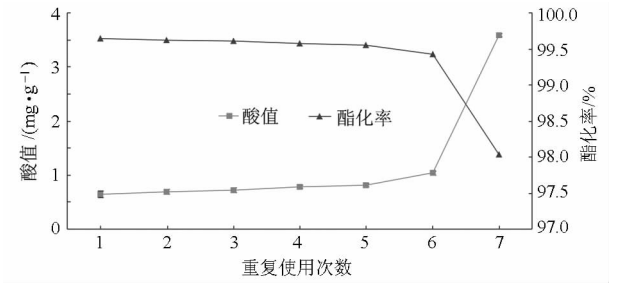


图 3 固体酸催化剂重复使用效果

Fig.3 Solid acid catalyst repeated use performance

图 3 的试验结果表明,固体酸催化剂进行再生后,重复使用 5 次内的酸值均小于 GB/T20828—2007 中小于等于 0.8 mg/g 的要求;第 6 次、第 7 次酸值逐渐升高,分别达到 1.04、3.59 mg/g,则表明需更换新的催化剂。

2.5 粗脂肪酸甲酯蒸馏精制及产品质量

将以上试验所得粗脂肪酸甲酯进行蒸馏精制,测定其主要品质指标,与 GB/T 20828—2007 规定的调合生物柴油(BD100)及 GB/T 19147—2003 规定的 0 号柴油相比较(表 4)。可以看出,以餐厨废油水解后脂肪酸为原料,采用强酸性阳离子交换树脂做固体酸催化剂,在气相反应条件进行酯化反应制备的生物柴油,其主要性质及燃料指标达到 GB/T 20828—2007 规定的调合生物柴油(BD100)标准,并与 GB/T 19147—2003 规定的 0 号柴油标准接近。

表 4 餐厨废油生物柴油与 0 号柴油及 BD100 生物柴油国家标准比较

Tab.4 Comparison of physico-chemical indexes of wastecooking oil biodiesel with GB/T 19147—2003 and GB/T 20828—2007

指标	餐厨废油生物柴油	0 号柴油国家标准 (GB/T 19147—2003)	调合生物柴油 (BD100) 国家标准 (GB/T 20828—2007)
密度 (20℃)/(kg·m ⁻³)	0.888	820 ~ 860	820 ~ 900
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)	4.3(40℃)	3.0 ~ 8.0(20℃)	1.9 ~ 6.0(40℃)
硫含量/%	0.02	≤0.05	≤0.05
闪点/℃	185	≥55	≥130
铜片腐蚀(50℃,3 h)/级	无	≤1	≤1
灰分/%	无	≤0.01	≤0.02
水分	无	痕迹	≤0.05
机械杂质/(mg·kg ⁻¹)	无	无	无
酸值/(mg·g ⁻¹)	0.64	—	≤0.80
热值/(kJ·g ⁻¹)	39.466 9	—	—

注:“—”表示标准中未包含该指标。

3 结论

(1)以餐厨废油水解后脂肪酸为原料,采用强酸性阳离子交换树脂做固体酸催化剂,在气相反应条件进行酯化反应制备生物柴油最佳的工艺条件为:催化剂质量分数 15%,反应时间 60 min,反应温度 105℃。

(2)在最佳工艺条件下,气相反应酯化率可达 99.65%,经蒸馏精制后的餐厨废油生物柴油主要性质及燃料指标达到我国调合生物柴油(BD100)标准(GB/T 20828—2007),并与 GB/T 19147—2003 规定的 0 号柴油标准接近。

(3)在最佳工艺条件下,固体酸催化剂经再生后可重复使用 5 次。

参 考 文 献

1 吴伟光,仇焕广,徐志刚. 生物柴油发展现状、影响与展望[J]. 农业工程学报,2009,25(3):298-302.
Wu Weiguang, Qiu Huangang, Xu Zhigang. Biodiesel development: current status, potential impacts and perspectives [J]. Transactions of the CSAE, 2009,25(3):298-302. (in Chinese)

2 刘姝娜,罗文,许洁,等. 我国生物柴油产业现状、障碍及发展对策[J]. 太阳能学报,2012,33(增刊):114-120.

3 王璐,陶玲,赵福生,等. 文冠果种仁油与棉籽油制备生物柴油对比试验[J]. 农业机械学报,2010,41(10):103-106.
Wang Lu, Tao Ling, Zhao Fusheng, et al. Study on biodiesel prepared from xanthoceras sorblfolia bunge seed oil and cotton seed oil [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(10): 103-106. (in Chinese)

4 刘伟伟,苏有勇,张无敌,等. 橡胶籽油制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂,2005,30(10):63-66.
Liu Weiwei, Su Youyong, Zhang Wudi, et al. Preparation of biodiesel fuel with rubber seed oil [J]. China Oils and Fats, 2005, 30(10): 63-66. (in Chinese)

5 Yang Chengyuan, Fang Zhen, Li Bo, et al. Review and prospects of Jatropha biodiesel industry in China [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(4): 2178-2190.

6 Liu Shaoyang, Timothy McDonald, Wang Yifen. Procucing biodiesel from high free fatty acids waste cooking oil assisted by radio frequency heating [J]. Fuel, 2010, 89(10): 2735-2740.

7 Chen Yingming, Xiao Bo, Chang Jie, et al. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor [J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(3): 668-673.

8 曾庆梅,韩抒,张冬冬,等. 高酸值米糠油酯化脱酸成生物柴油原料[J]. 农业工程学报,2009,25(8):215-219.
Zeng Qingmei, Han Shu, Zhang Dongdong, et al. Deacidification of high-acid rice bran oil by esterification for the raw material of biodiesel [J]. Transactions of the CSAE, 2009,25(8):215-219. (in Chinese)

9 吴谋成. 生物柴油 [M]. 北京:化学工业出版社,2012.

10 Shahik Ejaz M, Jamal Younis. Production of biodiesel: a technical review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(9): 4732-4745.

11 Wang Yong ,Ou Shiyi ,Liu Pengzhan , et al. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process [J]. Energy Conversion and Management, 2007,48(1): 184-188.

12 马顺,汪勇,唐书泽. 两步法利用高酸值泔水油制备生物柴油研究[J]. 中国粮油学报,2011,26(6):40-43,51.
Ma Shun, Wang Yong, Tang Shuze. Study on biodiesel preparation by a two-step catalyzed process from waste cooking oil with a high acid value [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2011, 26(6): 40-43, 51. (in Chinese)

13 Srilatha K, Prabhavathi Devi B L A, Lingaiah N, et al. Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process [J]. Bioresource Technology, 2012, 119: 306-311.

14 Chen Lin, Liu Tianzhong, Zhang Wei, et al. Biodiesel production from algae oil high in free acids by two-step catalytic conversion

[J]. Bioresource Technology, 2012, 111: 208 – 214.

15 Le Tu Thanh, Kenji Okitsu, Yasuhiro Sadanaga, et al. A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: a practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14): 5394 – 5401.

16 Man Kee Lam, Keat Tenong Lee, Abdul Rahman Mohamed. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review [J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(4): 500 – 518.

17 李秀凤,包桂蓉,王华. 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ 催化小桐子油脂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 Xiufeng, Bao Guirong, Wang Hua. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. fatty acids using solid acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ as catalyst [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(1): 37 – 42. (in Chinese)

18 王督,苏有勇,王华,等. 碳基固体酸催化高酸值生物柴油原料降酸效果[J]. 农业工程学报,2009,25(11):274 – 277.

19 Borges M E, Diaz L. Recent development on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(5): 2839 – 2849.

20 Li Xun, He Xiaoyun, Li Zhilin, et al. Enzymatic production of biodiesel from pistacia chinensis bge seed oil using immobilized lipase [J]. Fuel, 2011, 92(1): 89 – 93.

21 谭天伟,鲁吉珂,聂开立,等. 酶法合成生物柴油工业化研究进展[J]. 生物工程学报,2010,26(7):903 – 906.

Tan Tianwei, Lu Jike, Nie Kaili, et al. Progress on biodiesel production with enzymatic catalysis in China [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2010, 26(7): 903 – 906. (in Chinese)

22 姜绍通,蔡静,潘雨军,等. 生物柴油的 K_2CO_3 负载水滑石催化制备工艺[J]. 农业机械学报,2009,40(4):102 – 106.

Jiang Shaotong, Cai Jing, Pan Lijun, et al. Preparation technology of biodiesel using K_2CO_3 loaded hydrotalcite catalyst [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(4): 102 – 106. (in Chinese)

23 曹宁,王勇,杜畅,等. 酯交换反应釜高压水热状态与微藻生物柴油实验[J]. 农业机械学报,2013,44(2):125 – 127.

Cao Ning, Wang Yong, Du Chang, et al. Transesterification reactor high-pressure hydrothermal state and microalgae biodiesel experiment [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(2): 125 – 127. (in Chinese)

24 苏有勇,戈振扬,施卫省. 皂脚制备生物柴油的试验研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(2): 183 – 187.

Su Youyong, Ge Zhenyang, Shi Weisheng. Experimental study on preparation of biodiesel from by-product of alkalirefining of edible oils [J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(2): 183 – 187. (in Chinese)

25 苏有勇,张无敌,戈振扬,等. 循环气相酯化-酯交换-水蒸气蒸馏法制备生物柴油的研究[J]. 昆明理工大学学报:理工版,2006,31(5):87 – 91.

26 陈权,唐书泽,汪勇. 大豆酸化油常压水解制备混合脂肪酸的研究[J]. 中国油脂,2006,31(10): 43 – 46.

Chen Quan, Tang Shuze, Wang Yong. Preparation of fatty acid mixture by hydrolysis of soy acidic oil under normal pressure [J]. China Oil and Fats, 2006, 31(10): 43 – 46. (in Chinese)

Biodiesel Production through Gaseous Esterification Reaction Using Waste Cooking Oil Fatty Acid Catalyzed by Solid Acid

Liu Weiwei^{1,2} Ma Huan³ Yuan Lixia¹ Yao Jianming¹ Wu Jinyong¹ Chen Xiangsong¹

(1. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China

2. College of Engineering, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China

3. School of Life Sciences, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: For more efficient and environmental friendly production of biodiesel from high acid value oil, a simple method was developed and investigated to produce biodiesel by combination of gaseous esterification and solid acid catalyst, and the waste cooking oil fatty acid was taken as the reactant. The orthogonal test was used to plan the experiments and optimize the reaction conditions, catalyst loading, reaction time and temperature, and the optimal conditions were obtained, 15% catalyst dosage, 60 min reaction time and 105℃ reaction temperature. Under these conditions, the catalyst could be reused for 5 times, and the acid value of biodiesel was only 0.64 mg/g. The reaction rate of esterification could reach to 99.65%, and the quality of refined biodiesel could meet the national standard GB/T20828—2007.

Key words: Biodiesel Waste cooking oil Gaseous reaction Solid acid catalyst