

TỔNG HỢP XÚC TÁC ACID BẰNG PHƯƠNG PHÁP SUNFO HÓA HẠT CARBON

Hồ Quốc Phong¹, Huỳnh Diệp Hải Đăng², Trương Vĩ Hạ² và Huỳnh Liên Hương¹

¹ Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

² Sinh viên Công nghệ Hóa học K36, Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận: 20/05/2013

Ngày chấp nhận: 29/10/2013

Title:

Synthesis of acid catalyst via sulfonation of carbon particle

Từ khóa:

Vật liệu nền carbon, sulfo hóa carbon, xúc tác acid rắn

Keywords:

Carbon-based materials, solid acid catalyst, sulfonated carbonization

ABSTRACT

Acid catalyst C-SO₃H was synthesized to replace traditional acid catalyst in order to reduce environmental impacts. The synthesis process was carried out through two steps: (i) formation of carbon particles; (ii) sulfonation of carbon to form catalyst. Glucose hydrothermal method at 180°C in 4 hours was used to generate carbon particles with size of 2-3 μm and sulfonation of carbon particles by H₂SO₄ at different conditions was utilized to create the catalyst. The results showed that reaction time and temperature strongly influenced the sulfonation process to form SO₃H groups. However, carbon content in the acid solution was not significantly affected. In addition, using of the catalyst for hydrolyzing starch gave good results. The concentration of the total sugar increased with increase of concentration, temperature and reaction time. Moreover, when catalyzed by C-SO₃H, the total sugar concentration was obtained at a value of 17,42 g/L that was higher than that of using 2% H₂SO₄ catalyst (obtained total sugar, 13,27 g/L).

TÓM TẮT

Xúc tác acid rắn C-SO₃H được tổng hợp nhằm thay thế xúc tác acid truyền thống và làm giảm thiểu tác động xấu đến môi trường. Quá trình tổng hợp được thực hiện thông qua hai giai đoạn: (i) tạo hạt carbon và (ii) sulfo hóa tạo xúc tác. Phương pháp thủy nhiệt đường ở 180°C trong 4 giờ được sử dụng để tạo hạt carbon với kích thước khoảng 2-3 μm và quá trình sulfo hóa hạt carbon bằng H₂SO₄ ở các điều kiện khác nhau để tạo thành xúc tác. Trong đó, nhiệt độ và thời gian ảnh hưởng mạnh đến quá trình sulfo hóa để gắn kết nhóm SO₃H. Tuy nhiên, hàm lượng carbon trong dung dịch acid không ảnh hưởng đáng kể. Thêm vào đó việc sử dụng xúc tác được tổng hợp cho quá trình thủy phân tinh bột cho kết quả khá tốt. Nồng độ đường tổng tăng theo hàm lượng, nhiệt độ và thời gian phản ứng. Hơn thế nữa, khi được xúc tác bằng C-SO₃H, nồng độ đường tổng thu được đạt giá trị 17,42 g/L cao hơn khi sử dụng xúc tác 2% H₂SO₄ (13,27 g/L).

1 GIỚI THIỆU

Các chất xúc tác đồng thể như H₂SO₄, HF, hay H₃PO₄ đóng vai trò rất quan trọng cho các quá trình tổng hợp hóa chất trong công nghiệp, cũng như sản xuất dược phẩm và hiện nay là tổng hợp

nhiên liệu sinh học (Valle-Vigón *et al.*, 2012). Tuy nhiên, những loại xúc tác này có nhiều điểm bất lợi như tác động nghiêm trọng đến môi trường, gây ăn mòn thiết bị và hơn thế nữa là tốn rất nhiều chi phí cho việc phân tách và làm sạch. Chính vì thế các nhà khoa học nghiên cứu tìm kiếm một loại xúc tác

acid khác để thay thế và xúc tác acid Lewis như $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 được quan tâm (Hu *et al.*, 2001). Mặc dù hiệu quả của loại xúc tác này khá cao và dễ dàng tách khỏi sản phẩm chúng vẫn tồn tại điểm bất lợi là tác động xấu tới môi trường xung quanh (Mukesh Doble, 2007). Với mong muốn tìm ra những loại xúc tác rắn vừa hiệu quả và vừa giảm thiểu tác động đến môi trường, xúc tác acid tổng hợp từ quá trình sulfo hóa carbon được quan tâm mạnh mẽ.

Xúc tác acid rắn carbon gần đây đã gây được sự chú ý trong giới khoa học vì chúng có thể được tái sử dụng dễ dàng sau phản ứng mà không làm giảm hoạt tính, có độ bền nhiệt cao, bề mặt riêng rất lớn và khả năng phân tán cao (Sevilla & Fuertes, 2009; Wang *et al.*, 2001). Loại xúc tác này mở ra một hướng đi mới trong ngành tổng hợp hữu cơ nhằm thay thế chất xúc tác acid dạng lỏng như H_2SO_4 hay HCl (Zhang & Zhao, 2009). Đây là những kết quả tích cực liên quan đến các khía cạnh “xanh” trong hóa học nhằm bảo vệ môi trường. Hơn nữa, quá trình tổng hợp chất xúc tác này khá đơn giản và dễ thực hiện.

Quá trình tổng hợp chất xúc tác acid rắn nền carbon được thực hiện qua hai giai đoạn: (i) tổng hợp vật liệu carbon; (ii) thực hiện quá trình sulfo hóa vật liệu carbon. Vật liệu carbon được tổng hợp dựa trên các điều kiện khắc nghiệt như kỹ thuật hồ quang điện (*electric-arc discharge*) (Makowski *et al.*, 2008), ngưng tụ hơi hóa học (*chemical vapor deposition*) (Hu *et al.*, 2008), chuyển hóa từ carbon vô định hình ở nhiệt độ cao, hay nhiệt phân các hợp chất hữu cơ (Watanabe *et al.*, 2005). Hơn thế nữa, hiện nay nhiệt hóa carbon (*hydrothermal carbonization*) áp dụng cho các carbohydrates trong môi trường nước ở $180^\circ C$ được xem là phương pháp thích hợp cho việc tạo ra vật liệu carbon vì giá thành rẻ, không sử dụng dung môi hữu cơ, chất xúc tác, cũng như chất hoạt động bề mặt (Liang *et al.*, 2011). Quá trình sulfo hóa carbon nhằm tạo ra xúc tác acid rắn để thay thế xúc tác acid đồng thể truyền thống nhận được nhiều sự quan tâm trong giới khoa học (Liang *et al.*, 2010a). Khi được xử lý với H_2SO_4 ở nhiệt độ và thời gian thích hợp, nhóm $-SO_3H$ sẽ được gắn vào vật liệu carbon tạo thành xúc tác acid dạng rắn. Trong nghiên cứu này, phương pháp nhiệt hóa carbon được sử dụng để tổng hợp vật liệu carbon dạng hạt từ đường glucose. Sau đó xúc tác acid dạng rắn được tạo thành bằng việc sulfo hóa vật liệu này với H_2SO_4 . Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp như nhiệt độ, thời gian, cũng như tỉ lệ carbon/acid đều được tiến hành khảo sát. Hoạt tính

xúc tác cũng được thử nghiệm cho phản ứng thủy phân tinh bột thành đường.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Hóa chất

Hóa chất dùng trong quá trình thủy nhiệt gồm: D-glucose, ethanol, H_2SO_4 được cung cấp bởi công ty Merck (Đức). Các hóa chất được sử dụng trong quá trình thủy phân, phân tích là: Agar, Potassium tetraborate, NaOH, H_2SO_4 , tinh bột và thuốc thử 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS), được cung cấp bởi công ty Merck (Đức).

2.2 Tổng hợp chất xúc tác

Như đã đề cập, quá trình tổng hợp chất xúc tác acid rắn nền carbon được thực hiện qua hai giai đoạn: (i) tổng hợp vật liệu carbon; (ii) thực hiện quá trình sulfo hóa vật liệu carbon. Trong giai đoạn (i), cho 6 mL dung dịch gồm D-glucose (90 g/L) và acid H_2SO_4 (nồng độ 49 g/L) vào autoclave và gia nhiệt ở nhiệt độ $180^\circ C$ trong khoảng thời gian 4 giờ. Hỗn hợp sản phẩm sau đó được làm nguội ở nhiệt độ phòng và tiến hành lọc, rửa nhiều lần với nước cất và ethanol 50° . Sản phẩm hạt carbon được sấy ở $80^\circ C$ cho đến khối lượng không đổi. Giai đoạn (ii), hạt carbon được acid hóa bằng H_2SO_4 đậm đặc trong thiết bị autoclave. Sản phẩm xúc tác acid rắn sau đó được rửa nhiều lần với nước cất và sấy khô ở $80^\circ C$. Các thông số ảnh hưởng như hàm lượng carbon, nhiệt độ và thời gian sẽ được tiến hành khảo sát. Sản phẩm xúc tác được phân tích bằng thiết bị quang phổ hồng ngoại FT-IR nhằm xác định nhóm chức $-SO_3H$.

2.3 Khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác được khảo sát bởi phản ứng thủy phân tinh bột bắp thành đường. Phản ứng được tiến hành với nồng độ tinh bột 200 g/L trong ống nghiệm. Chất xúc tác vừa tổng hợp được cho vào ống nghiệm để tiến hành thủy phân. Sau phản ứng, nồng độ đường tổng được xác định theo phương pháp Miller sử dụng thuốc thử 3,5-dinitrosalicylic (DNS) (Miller, 1959). Điều kiện phản ứng như hàm lượng xúc tác, nhiệt độ, thời gian được tiến hành khảo sát.

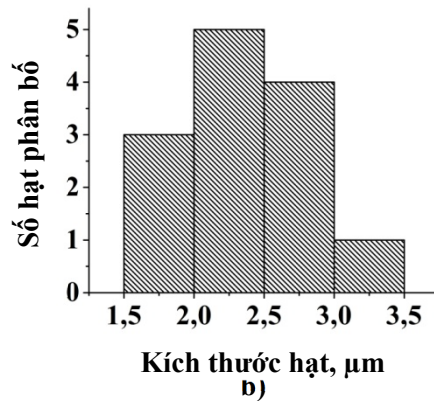
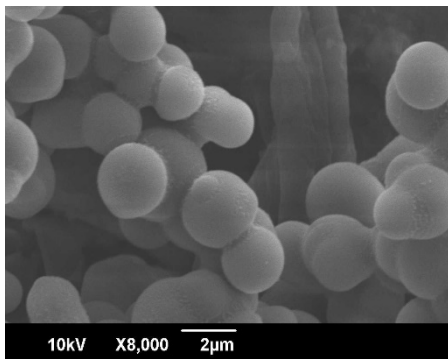
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Tổng hợp hạt carbon

Hạt carbon được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với nồng độ dung dịch đường 90 g/L ở nhiệt độ $180^\circ C$, thời gian 4 giờ và nồng độ acid H_2SO_4 49 g/L được thêm vào cho quá trình tạo hạt. Kết quả thí nghiệm cho thấy hạt được tạo thành có hình cầu, tương đối đồng nhất và có kích thước hạt

nằm trong khoảng từ 1-5 μm (Hình 1a). Biểu đồ phân bố cho thấy kích thước tập chung chủ yếu tại 2-3 μm (Hình 1b). Ở kích thước 2-3 μm thì hạt carbon được tổng hợp nhỏ hơn so với kích thước

trong nghiên cứu của Liang và các đồng nghiệp (với kích thước hạt từ 4-10 μm) (Liang *et al.*, 2010b).



Hình 1: Ảnh SEM (a) và đồ thị phân bố kích thước (b) của hạt carbon được tổng hợp từ đường D-glucose 90 g/L, nhiệt độ 180°C và H₂SO₄ 49 g/L trong thời gian 4 giờ

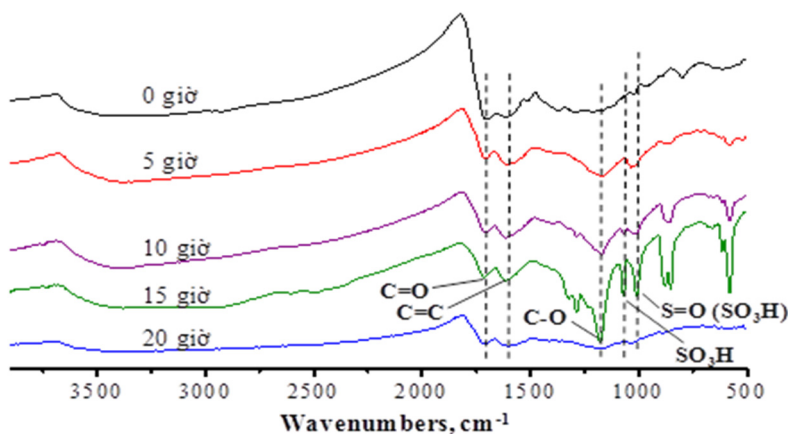
3.2 Khảo sát quá trình sulfo hóa

Xúc tác acid được tổng hợp từ quá trình sulfo hóa hạt carbon bằng dung dịch H₂SO₄ đậm đặc (98%). Các thông số ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp như hàm lượng carbon, nhiệt độ, và thời gian phản ứng sẽ được tiến hành khảo sát.

3.2.1 Ảnh hưởng thời gian phản ứng

Hỗn hợp gồm 50 g/L hạt carbon trong dung dịch acid sulfuric đậm đặc (98%), được cho vào autoclave và thực hiện phản ứng ở 150°C trong các khoảng thời gian khác nhau từ 0 đến 20 giờ. Kết quả phân tích FT-IR cho thấy rằng có sự xuất hiện các peak S=O (1032 cm⁻¹) và nhóm SO₃H (1118 cm⁻¹) (Zhang *et al.*, 2010) trên bề mặt carbon sau khi đã sunfo hóa (Hình 2). Điều này đã chứng

minh rằng nhóm chức SO₃H đã được gắn kết lên bề mặt những hạt carbon. Hơn thế nữa thời gian sulfo hóa ảnh hưởng đến cường độ của peak trên bề mặt. Cường độ peak tăng theo thời gian phản ứng và mẫu phản ứng trong 15 giờ cho cường độ peak là cao nhất. Trong khi đó thời gian phản ứng 20 giờ, cường độ của các peak của các nhóm chức trên bề mặt carbon giảm mạnh có thể do chúng bị phân hủy ở nhiệt độ cao (150°C) trong thời gian dài. Tuy nhiên, đối với thời gian phản ứng ngắn thì cường độ peak khá thấp, cho thấy rằng sự gắn kết nhóm SO₃H ít hơn. Hơn thế nữa sau quá trình sulfo hóa cũng cho thấy xuất hiện của các nhóm chức như C=C (1617 cm⁻¹), C=O (1716 cm⁻¹), và C-O (1204 cm⁻¹) (Liang *et al.*, 2010a).

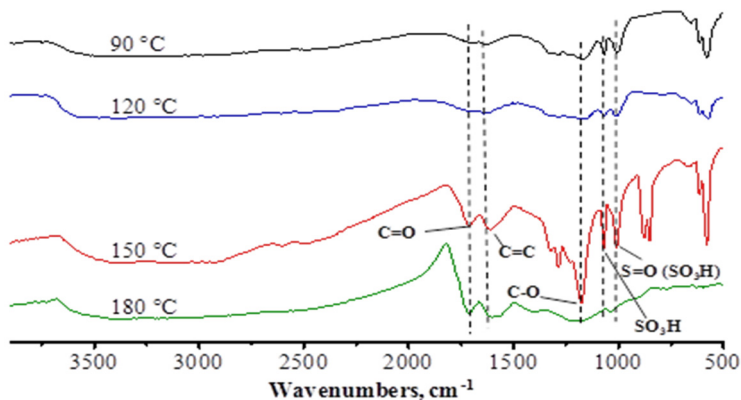


Hình 2: Phổ phân tích FT-IR của hạt carbon được sulfo hóa ở các khoảng thời gian khác nhau

3.2.2 Ảnh hưởng nhiệt độ phản ứng

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng sulfo hóa, hỗn hợp gồm 50 g/L hạt carbon trong dung dịch acid sulfuric đậm đặc (98%) được phản ứng trong 15 giờ ở các khoảng nhiệt độ khác nhau từ 90-180°C. Kết quả phân tích FT-IR

(Hình 3), chỉ ra rằng nhiệt độ thích hợp cho quá trình sunfo hóa là 150°C do các peak của nhóm chức đại diện cho SO₃H (1118 cm⁻¹ và 1032 cm⁻¹) (Zhang *et al.*, 2010) xuất hiện trong phổ của nó với cường độ cao hơn so với các mẫu được thực hiện ở nhiệt độ thấp hoặc cao hơn.

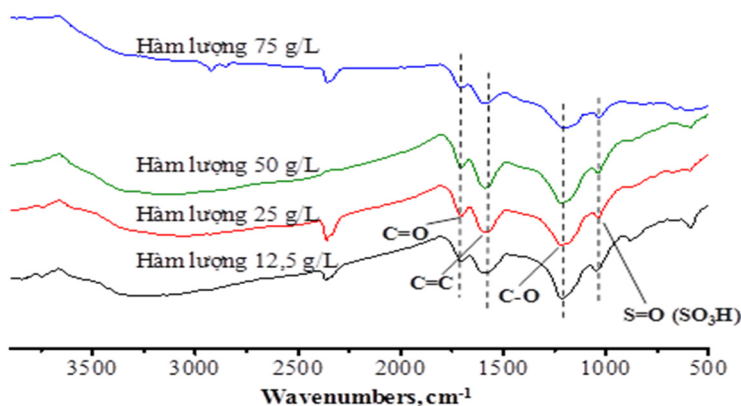


Hình 3: Phổ phân tích FT-IR của hạt carbon được sulfo hóa ở khoảng nhiệt độ khác nhau

3.2.3 Ảnh hưởng của hàm lượng carbon

Quá trình tổng hợp xúc tác acid thì hàm lượng hạt carbon trong dung dịch H₂SO₄ cần được xác định. Để tiến hành khảo sát, hàm lượng carbon trong dung dịch acid thay đổi từ 12,5-75 g/L được sử dụng, phản ứng được thực hiện trong thời gian 15 giờ và nhiệt độ (150°C). Kết quả được trình bày Hình 4, cho thấy rằng mẫu sau khi sulfo hóa trên bề mặt hạt carbon xuất hiện những nhóm chức đại diện cho SO₃H là S=O (1032 cm⁻¹). Tuy nhiên,

cường độ peak của các mẫu không có sự khác biệt đáng kể, điều này chứng tỏ rằng khi hàm lượng carbon trong dung dịch acid không ảnh hưởng đáng kể đến khả năng gắn kết của nhóm SO₃H lên bề mặt. Như vậy, nếu dùng carbon hàm lượng thấp sẽ gây ra lãng phí acid và nếu hàm lượng carbon quá cao khi đó dung dịch acid không thể bao phủ hết toàn bộ hạt và cũng không thể tiến hành. Do vậy, hàm lượng carbon thích hợp thực hiện phản ứng sunfo hóa tạo xúc tác acid nên carbon là 50 g/L.



Hình 4: Phổ phân tích FT-IR của hạt carbon được sulfo hóa ở các hàm lượng carbon khác nhau

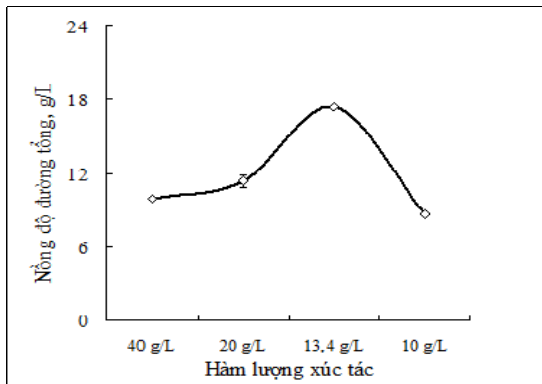
3.3 Thủy phân tinh bột

Phản ứng thủy phân tinh bột được thực hiện nhằm khảo sát khả năng của xúc tác C-SO₃H tổng hợp được. Trong đó các thông số như nhiệt độ, thời

gian và hàm lượng xúc tác có vai trò quan trọng (Yamaguchi & Hara, 2010) và được khảo sát. Ngoài ra khả năng tái sử dụng và khả năng xúc tác của C-SO₃H so với H₂SO₄ cũng được tiến hành.

3.3.1 Ảnh hưởng hàm lượng xúc tác lên khả năng thủy phân tinh bột

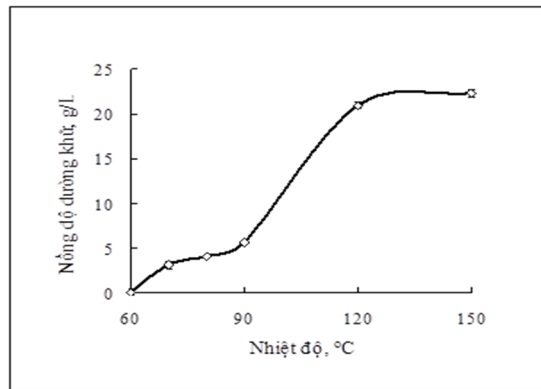
Quá trình thủy phân tinh bột 200 g/L trong nước được thực hiện với các hàm lượng xúc tác khác nhau thay đổi từ 10-40 g/L ở nhiệt độ là 90°C và thời gian 8 giờ nhằm để khảo sát ảnh hưởng của lượng xúc tác lên khả năng thủy phân tinh bột. Kết quả thí nghiệm chỉ ra rằng (Hình 5) nồng độ đường tổng tăng theo hàm lượng xúc tác được sử dụng và đạt giá trị tối ưu tương ứng với lượng xúc tác sử dụng là 13,4 g/L và nồng độ đường tổng thu được là 17,42 g/L. Tuy nhiên nồng độ đường tổng giảm khi lượng xúc tác sử dụng giảm xuống đến 10 g/L, tương ứng với nồng độ đường tổng là 8,69 g/L. Nguyên nhân là do điều kiện phản ứng ở nhiệt độ khá cao (90°C) và thời gian phản ứng kéo dài thì đường sẽ chuyển hóa thành các hợp chất khác như fufural (Kabyemela *et al.*, 1999).



Hình 5: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác với tinh bột đến nồng độ đường tổng

3.3.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng xúc tác lên nồng độ đường tổng

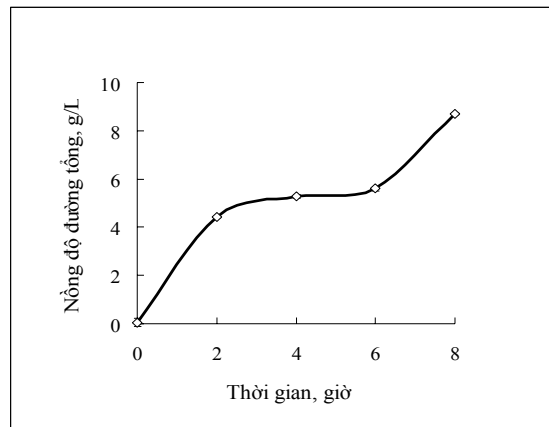
Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng, phản ứng thủy phân với nồng độ tinh bột 200 g/L và xúc tác sử dụng là 13,4 g/L trong nước được thực hiện ở các nhiệt độ khác nhau từ 60-90°C trong 6 giờ. Kết quả thí nghiệm (Hình 6) cho thấy rằng trong khoảng nhiệt độ từ 60 đến 90°C, nồng độ đường tổng tăng khi nhiệt độ thủy phân tăng và tăng rất nhanh khi nhiệt độ phản ứng chuyển từ 90 đến 120°C. Nồng độ đường tổng thu được lần lượt là 0,03; 3,06; 4,07; 5,61; 20,99 và 22,29 g/L tương ứng với nhiệt độ thủy phân là 60; 70; 80; 90; 120 và 150°C. Tại nhiệt độ 150°C nồng độ đường tổng đạt giá trị cao nhất, tuy nhiên nếu thực hiện quá trình thủy phân ở nhiệt độ này thì đường sẽ dễ bị caramen hóa và chuyển thành carbon (Kabyemela *et al.*, 1999).



Hình 6: Ảnh hưởng của nhiệt độ xúc tác lên nồng độ đường tổng

3.3.3 Ảnh hưởng của thời gian xúc tác lên nồng độ đường tổng

Dung dịch tinh bột 200 g/L chứa lượng xúc tác 13,4 g/L được thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 90°C trong khoảng thời gian khác nhau từ 2-8 giờ. Kết quả chỉ ra rằng nồng độ đường tổng tăng theo thời gian thủy phân và đạt giá trị đường tổng cao nhất là 8,69 g/L tại thời gian 8 giờ (Hình 7). Trong khoảng thời gian từ 2-6 giờ, nồng độ đường tổng tăng nhẹ từ 4,42 lên đến 5,61 g/L và sau đó nồng độ đường tổng tăng mạnh đến 8,69 g/L sau 8 giờ phản ứng. Tuy nhiên khi thực hiện ở thời gian dài hơn cùng với nhiệt độ khảo sát 90°C thì nồng độ đường tổng có thể bị giảm do đường dễ bị giảm cấp ở nhiệt độ cao, trong thời gian dài (Kabyemela *et al.*, 1999).

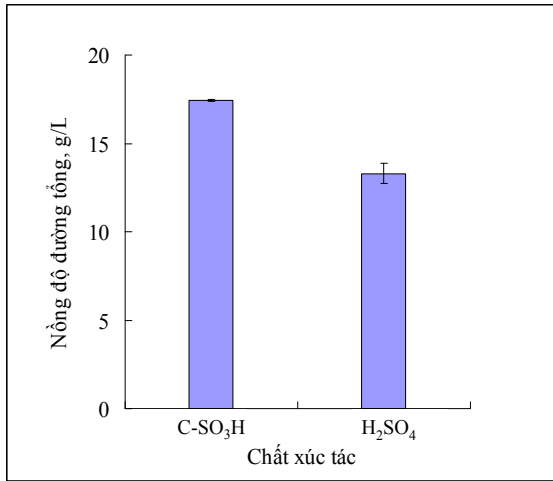


Hình 7: Ảnh hưởng của thời gian xúc tác

3.3.4 So sánh khả năng xúc tác của C-SO₃H với acid H₂SO₄

Kết quả so sánh được trình bày trong Hình 8 cho thấy rằng trong cùng một điều kiện thủy phân là nhiệt độ 90°C và thời gian là 8 giờ thì nồng độ

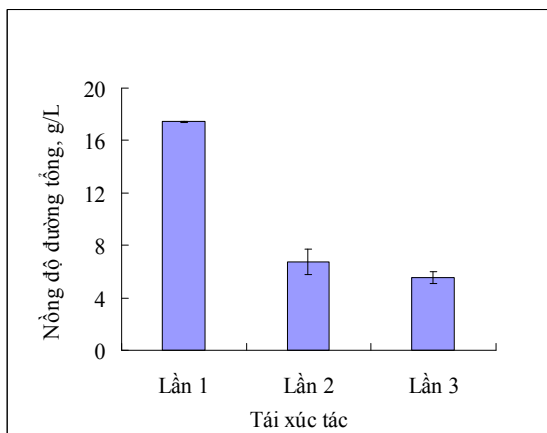
đường tổng thu được là 17,42 g/L ứng với lượng xúc tác C-SO₃H sử dụng là 13,4 g/L trong khi đó nồng độ đường tổng thu được khi sử dụng xúc H₂SO₄ (2%) là 13,27 g/L.



Hình 8: Kết quả so sánh hoạt tính xúc tác của acid rắn (C-SO₃H) với acid H₂SO₄

3.3.5 Khả năng tái xúc tác

Trong phản ứng thủy phân tinh bột, chất xúc tác được kiểm tra hoạt tính xúc tác qua 3 lần tái sử dụng. Kết quả cho thấy, chất xúc tác có khả năng thủy phân tinh bột thành đường với nồng độ đường tổng ở lần 1, 2 và 3 lần lượt là 17,4; 6,73 và 5,56 g/L. Rõ ràng khả năng xúc tác giảm dần qua các lần sử dụng, tuy nhiên ở lần 2 và 3 thì khả năng xúc tác giảm không đáng kể (Hình 9).



Hình 9: Khả năng tái xúc tác của chất xúc tác

4 KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng quá trình thủy nhiệt có thể dùng để tổng hợp hạt carbon với kích thước micro từ nguyên liệu đường glucose. Từ

đó có thể sử dụng để tổng hợp xúc tác acid C-SO₃H. Quá trình sulfô hóa carbon cho thấy rằng thời gian và nhiệt độ ảnh hưởng mạnh mẽ đến khả năng gắn kết nhóm SO₃H. Tuy nhiên hàm lượng carbon trong dung dịch H₂SO₄ không ảnh hưởng đáng kể đến khả năng gắn kết nhóm chức này. Hoạt tính của xúc tác được khảo sát trong phản ứng thủy phân tinh bột và cho thấy rằng khi tăng thời gian, nhiệt độ cũng như hàm lượng xúc tác sẽ làm tăng hoạt tính của xúc tác. Như vậy với việc sử dụng hai quá trình thủy nhiệt và sulfô hóa mở ra hướng mới trong tổng hợp xúc tác acid nền carbon. Điều này góp phần bảo vệ môi trường và phù hợp với tiêu chí của hóa học xanh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Hu, X., G.K. Chuah and S. Jaenicke, 2001. Room temperature synthesis of diphenylmethane over MCM-41 supported AlCl₃ and other Lewis acids. *Applied Catalysis A: General*, 217(1-2): 1-9.
- Hu, Y.-S., R. Demir-Cakan, M.-M. Titirici, J.-O. Müller, R. Schlögl, M. Antonietti and J. Maier, 2008. Superior storage performance of a Si@SiO_x/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(9): 1645-1649.
- Kabyemela, B.M., T. Adschiri, R.M. Malaluan and K. Arai, 1999. Glucose and Fructose decomposition in subcritical and supercritical water: detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(8): 2888-2895.
- Liang, J., Y. Liu and J. Zhang, 2011. Effect of solution pH on the carbon microspheres synthesized by hydrothermal carbonization. *Procedia Environmental Sciences*, 11, Part C(0): 1322-1327.
- Liang, X., H. Xiao, Y. Shen and C. Qi, 2010a. One-step synthesis of novel sulfuric acid groups' functionalized carbon via hydrothermal carbonization. *Materials Letters*, 64(8): 953-955.
- Liang, X., M. Zeng and C. Qi, 2010b. One-step synthesis of carbon functionalized with sulfonic acid groups using hydrothermal carbonization. *Carbon*, 48(6): 1844-1848.
- Makowski, P., R. Demir Cakan, M. Antonietti, F. Goettmann and M.-M. Titirici, 2008. Selective partial

- hydrogenation of hydroxy aromatic derivatives with palladium nanoparticles supported on hydrophilic carbon. *Chemical Communications*, 0(8): 999-1001.
8. Miller, G.L., 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, 31(3): 426-428.
 9. Mukesh Doble, A.K.K., 2007. *Green chemistry & Engineering*. 1st ed, The United States of America.
 10. Sevilla, M. and A.B. Fuertes, 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9): 2281-2289.
 11. Valle-Vigón, P., M. Sevilla and A.B. Fuertes, 2012. Sulfonated mesoporous silica-carbon composites and their use as solid acid catalysts. *Applied Surface Science*, 261(0): 574-583.
 12. Wang, Q., H. Li, L. Chen and X. Huang, 2001. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon*, 39(14): 2211-2214.
 13. Watanabe, M., Y. Aizawa, T. Iida, T.M. Aida, C. Levy, K. Sue and H. Inomata, 2005. Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 °K. *Carbohydrate Research*, 340(12): 1925-1930.
 14. Yamaguchi, D. and M. Hara, 2010. Starch saccharification by carbon-based solid acid catalyst. *Solid State Sciences*, 12(6): 1018-1023.
 15. Zhang, B., J. Ren, X. Liu, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu and Y. Wang, 2010. Novel sulfonated carbonaceous materials from p-toluenesulfonic acid/glucose as a high-performance solid-acid catalyst. *Catalysis Communications*, 11(7): 629-632.
 16. Zhang, Z. and Z.K. Zhao, 2009. Solid acid and microwave-assisted hydrolysis of cellulose in ionic liquid. *Carbohydrate Research*, 344(15): 2069-2072.