

ESTUDIO DE LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO OLEICO (FFA) CON CATÁLISIS ÁCIDA PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL

Salvador E. Brandolín, Universidad Nacional de Río Cuarto

Renata N. Marenchino, Universidad Nacional de Río Cuarto, rmarenchino@ing.unrc.edu.ar

Miriam A. Martinello, Universidad Nacional de Río Cuarto, mmartinello@ing.unrc.edu.ar

Resumen— En este trabajo se analiza la influencia de tres variables (temperatura, concentración de catalizador y relación molar etanol - ácido oleico) en la esterificación de ácido oleico (AO) con etanol utilizando catalizador ácido (SO_4H_2) como punto de partida para estudiar la esterificación utilizando un catalizador obtenido a partir de la carbonización de harinas de plumas de pollo sulfonadas (carbón-ácido). El equipo utilizado consta de un balón de tres vías, agitado y calefaccionado, conectado al medidor de temperatura y un condensador (sistema cerrado). Se planificaron experiencias según un diseño experimental 2^3 con replica en el punto central, analizando la influencia de la temperatura (T : 55 – 75 °C), concentración de SO_4H_2 (%Cat.: 0,1 – 0,5 %p) y la relación molar entre etanol y el ácido oleico (RM 4:1 – 12:1). Los resultados obtenidos muestran que, en el rango analizado de T , %Cat. y RM, la influencia principal en la conversión del ácido oleico a etil-oleato es la RM, obteniendo conversiones en el rango 53,9 – 91,2 %. Del análisis de la cinética de reacción, planteando una reacción pseudohomogénea con equilibrio químico y de orden 1 en las concentraciones de los reactivos y productos, se obtuvieron los parámetros característicos de la reacción de la ecuación tipo Arrhenius para la reacción directa: factor pre-exponencial: $1000 \text{ (M}^2\cdot\text{min)}^{-1}$, energía de activación: 20000 J/mol, de la reacción inversa: factor pre-exponencial: $6,9 \text{ (M}^2\cdot\text{min)}^{-1}$, energía de activación: 20000 J/mol. Se realizó una experiencia preliminar de esterificación de ácido oleico con el catalizador carbón-ácido, se obtuvo una conversión del 83,8% para 75°C, RM 4:1 y concentración de grupos sulfónicos 0,25 %p.

Palabras clave— esterificación, catálisis heterogénea ácida, biodiesel.

1. Introducción

La creciente demanda mundial de energía, así como los problemas ambientales relacionados con el uso generalizado de los combustibles fósiles, han aumentado la conciencia de la necesidad de buscar combustibles alternativos.

El biodiesel es un combustible renovable que se obtiene de fuentes de materias primas como aceites vegetales y grasas animales y puede reemplazar el diesel de petróleo sin requerir ninguna modificación de los motores de combustión convencionales. Generalmente se produce por la reacción de transesterificación de un triglicérido con un alcohol de cadena corta en presencia de un catalizador básico. La materia prima utilizada para la producción de biodiesel debe contener menos del 1% en peso de ácidos grasos libres (FFAs) para evitar la formación de jabón y la desactivación del catalizador durante

Estudio de la esterificación de ácido oleico (FFA) con catalisis ácida para la obtención de biodiesel

la reacción de transesterificación alcalina. Sin embargo, la mayor parte de la materia prima de bajo costo, como aceites sin refinar, de cocina y grasas animales, presenta mayores contenidos de FFAs. Este alto contenido de FFAs se puede reducir mediante una esterificación catalizada por ácido previa a la reacción de transesterificación.

La reacción catalizada puede ser homogénea o heterogénea según si el catalizador es líquido o sólido. La catálisis heterogénea presenta ventajas tales como la de evitar las etapas de lavado con agua y neutralización para separar el catalizador, la posibilidad de obtener productos de mayor pureza, además del manejo de materias primas con ácidos grasos libres y agua y el menor costo. Si bien la catálisis homogénea es aún el método comercial más usado, su alto consumo de energía y el alto costo de separación de los productos de reacción, además de las consideraciones ambientales permiten afirmar que la catálisis heterogénea y la biocatálisis son los métodos del futuro [2].

Para la utilización de catalizadores heterogéneos ácidos en la producción de biodiesel se requiere que idealmente posea un alto número de sitios activos accesibles, fuerza ácida moderada, hidrofobicidad y porosidad suficiente para minimizar los problemas difusionales. Además, las condiciones de reacción deben ser más severas por lo que se requiere que el catalizador sea térmicamente estable. Si bien los catalizadores ácidos no se han estudiado tanto como los básicos, en la actualidad se están probando una gran variedad de materiales acidificados, tales como mezcla de óxidos inorgánicos modificados (sílice, zeolitas, etc.), materiales de carbón sulfonados y resinas de intercambio catiónico [3, 7, 8].

El estudio de la cinética de la reacción de transesterificación ha sido abordado en varios trabajos, en especial para el caso de catálisis homogénea básica. Se considera que existe una etapa inicial heterogénea debida a la poca miscibilidad de la fase continua (aceite) en la fase dispersa (alcohol) seguida de una etapa controlada por la reacción química, que es en realidad una reacción múltiple en serie. Likosar et al. [5], presentan un modelo de reacción de transesterificación de aceites comestibles catalizada con KOH, validado con datos experimentales. De la misma manera, Reyero et al. [6] formularon un modelo cinético y determinaron los parámetros característicos para la etanolisis de aceite de girasol catalizada con NaOH. Berrios et al. [1] analizan la cinética de esterificación de ácido oleico con metanol en presencia de ácido sulfúrico, analizando la influencia de la temperatura sobre las constantes cinéticas directa e inversa. En lo que respecta a la catálisis heterogénea, Jiang et al. [4] utilizan una resina de intercambio catiónica sulfonada (SCER) como catalizador heterogéneo logrando formular un modelo cinético que represente los resultados experimentales obtenidos. Logrando, a su vez, un mayor índice de reutilización y selectividad que los catalizadores ácidos homogéneos.

El objetivo de este trabajo es estudiar la esterificación de los ácidos grasos que contienen los aceites vegetales para la producción de biodiesel utilizando un catalizador homogéneo (ácido sulfúrico) y un catalizador heterogéneo ácido, de modo de lograr un proceso eco-amigable que contribuya a la sustentabilidad del biodiesel.

Materiales y Métodos

2.1 Procedimiento experimental

Los ensayos de esterificación de ácido oleico (AO) utilizando ácido sulfúrico como catalizador se realizaron en un sistema cerrado (batch), que consistió de un balón de dos/tres vías de 500 ml, conectado a un tubo de condensación de vapores, mantenido a

Estudio de la esterificación de ácido oleico (FFA) con catalisis ácida para la obtención de biodiesel

temperatura y velocidad de agitación constante (300 rpm) mediante una platina calefactora con sonda de temperatura y agitación magnética. La masa total pesada en cada experiencia fue de 200 g y el avance de la reacción se siguió tomando muestras en períodos de tiempos establecidos. Los valores de los parámetros de análisis en las experiencias fueron: temperatura (T) 55 y 75 °C, concentración másica de catalizador (%Cat.) 0,1 y 0,5 %p y relación molar etanol: ácido oleico (RM) 4:1 y 12:1; el punto central para el diseño de experiencia se obtuvo de los valores medios de las medidas (65 °C, 8:1 y 0,30 %p, respectivamente).

La reacción preliminar de esterificación de AO con el catalizador carbón-ácido (reacción heterogénea) se llevó a cabo en un sistema de reacción cerrado (batch) que consistió de un balón de dos vías de 250 ml, conectado a un tubo de condensación de vapores, mantenido a temperatura y velocidad de agitación (300 rpm) mediante una platina calefactora con sonda de temperatura y agitación magnética. La masa total pesada en cada experiencia fue de 38,0 gramos y el avance de la reacción se siguió tomando muestras en períodos de tiempos establecidos. Las condiciones operacionales de temperatura (T) y relación molar etanol: ácido oleico (RM) utilizadas en esta experiencia fueron 75 °C y 4:1, respectivamente; la concentración grupos sulfónicos del catalizador sólido ácido fue de 0,25 %p.

Los reactivos utilizados fueron etanol anhidro (99,5%v, Cicarelli), ácido oleico (99,5%, Parafarm), ácido sulfúrico (95-98%p, Cicarelli) y NaOH (perlas, Cicarelli).

La concentración de ácido oleico para los distintos tiempos de reacción se determinó por titulación ácido/base utilizando solución de NaOH (método AOCS Ca 5a-40), con un titulador automático Titrino plus 844 (Metrohm, Suiza) con electrodo para medios no acuosos Solvotrode (Metrohm, Suiza); se expresó como molaridad de AO [moles/litro].

2.2 Diseño de experiencias

El diseño experimental se realizó utilizando la “eficiencia” como variable de respuesta, la cual se definió como:

$$\eta = \frac{C_{EO}}{C_{AO,0}} \quad (1)$$

donde η es la eficiencia evaluada para un tiempo “t” dado, y su rango de valores va de 0 a 1; C_{EO} es la concentración molar de etil oleato (EO) al final, medido a distintos tiempos de reacción (30, 60, 90 y 180 minutos) [moles/litro]; y $C_{AO,0}$ es la concentración molar de AO inicial [moles/litro].

Se utilizó un diseño experimental 2^3 con replica en el punto central (por triplicado), con las variables temperatura, concentración de ácido y relación molar entre etanol y ácido oleico, en dos niveles de valores (valor bajo y valor alto). Con un software estadístico (STATGRAPHICS) para los tiempos 30, 60, 90 y 180 minutos se determinaron las influencias de las variables en la respuesta del sistema, utilizando el modelo de regresión estadístico:

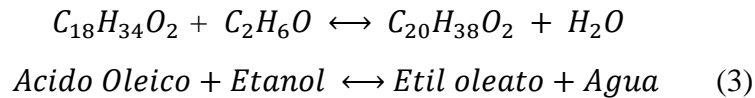
$$\eta = \beta + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 + \alpha_{12} x_1 x_2 + \alpha_{13} x_1 x_3 + \alpha_{23} x_2 x_3 \quad (2)$$

donde, η es la eficiencia al tiempo “t” para las tres variables analizadas: x_1 (T), x_2 (%Cat.) y x_3 (RM); β es la media global de η ; α_i los coeficiente de correlación para x_1 , x_2 y x_3 , y α_{ij} son los coeficiente de correlación para la combinación de las variables. Los parámetros β , α_i y α_{ij} se obtienen por regresión lineal múltiple (ec. 2) utilizando el software estadístico.

Estudio de la esterificación de ácido oleico (FFA) con catalisis ácida para la obtención de biodiesel

2.3 Modelo cinético

La reacción del ácido oleico (AO) con etanol utilizando como catalizador ácido sulfúrico produce agua y etil oleato (EO), y puede describirse por la ecuación:



El modelo cinético utilizado para correlacionar esta ecuación con los resultados experimentales se basa en las suposiciones: (a) la reacción de esterificación es un proceso reversible con velocidad controlada por la reacción química; (b) la velocidad de la reacción no catalizada es despreciable respecto a la velocidad de la reacción catalizada; (c) las relaciones etanol: ácido oleico utilizadas son lo suficientemente altas como para considerar que la concentración de etanol no varía durante el transcurso de la reacción. Bajo estas condiciones, se asume que la reacción es pseudohomogénea, de primer orden para cada componente de la ecuación de velocidad de reacción [1, 4], obteniendo:

$$\frac{dC_{oleico}}{dt} = -k_d C_{AO} C_{etanol} C_{cat.} + k_i C_{EO} C_{agua} C_{cat.} \quad (4)$$

donde C_{EO} , C_{etanol} , $C_{cat.}$, C_{EO} , y C_{agua} son las concentraciones de ácido oleico, etanol, ácido sulfúrico, etil oleato y agua, respectivamente [moles/litro]; y k_d y k_i son las constantes cinéticas para la reacción directa e inversa, respectivamente.

Si se define la conversión de ácido oleico, x , como:

$$x = (C_{AO,0} - C_{AO})/C_{AO,0} \quad (5)$$

Donde, $C_{AO,0}$ y C_{AO} son las concentraciones de AO inicial y la obtenida a un tiempo de análisis determinado, respectivamente. Introduciendo esta definición en la ec. (4) y relación molar etanol: ácido oleico (RM), se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = k_d C_{cat.} C_{AO,0} (1 - x)(RM - x) - k_i C_{cat.} C_{AO,0} x^2 \quad (6)$$

Se asume que la concentración de catalizador no varía con el tiempo, de forma tal que $C_{cat.}$ es constante e igual a la concentración inicial. La cantidad no cambia, ya que no se consume en la reacción y la concentración depende también del volumen total del medio reaccionante, se considera constante.

Resultados y Discusión

3.1 Resultados experimentales

Los resultados para las reacciones de esterificación de ácido oleico con etanol utilizando H_2SO_4 como catalizador se muestran en la tabla 1. En cuanto a la proporción molar de etanol y AO, para una esterificación estequiométrica, es 1. En general, la esterificación se realiza en exceso de etanol para promover la reacción directa debido a que la reacción es reversible (ec. 3). Por esta razón las experiencias se llevaron a cabo con relaciones molares: 4: 1 y 12: 1. Para la temperatura, debido que es una de las variables importantes que afecta la conversión de AO se propusieron las temperaturas de 55 y 75 °C. El efecto que posee la concentración de catalizador sobre la esterificación es que al aumentar la cantidad de catalizador aumenta la velocidad de reacción y el tiempo requerido para que la reacción alcance el equilibrio es menor, las proporciones que se utilizaron fueron 0,1 y 0,5 %p. El punto central del diseño experimental se realizó bajo las condiciones de 65 °C, 6:1 y 0,3 %p de T, RM y %Cat., respectivamente. Puede observarse en las fig. 1 y 2 que, cuando la temperatura y la concentración de catalizador son las mayores utilizadas, se

Estudio de la esterificación de ácido oleico (FFA) con catalisis ácida para la obtención de biodiesel

logra el equilibrio químico antes de llegar a los 180 minutos de reacción (entre los 90 y 120 min), para las dos RM analizadas. Por otro lado, para la temperatura y concentración de catalizador menores no se llega al equilibrio en cuatro horas de reacción (fig. 1 y 2). Además, la máxima conversión se obtiene para la reacción realizada con las condiciones de temperatura, contenido de catalizador y contenido de etanol (RM) mayores analizadas. La figura 3 muestra los resultados experimentales preliminares utilizando el carbón ácido como catalizador para las condiciones de 75°C, 0,25%p SO₃H⁻ y RM 4:1; la conversión obtenida a los 180 minutos de reacción fue de 83,8%.

Tabla 1. Resultados experimentales para esterificación de AO con etanol y H₂SO₄

	T[°C]	C _{oleico} [M]	C _{etanol} [M]	CH ₂ SO ₄ [M]	C _{oleico} [M] 180 min	X % 180 min
Exp1	74,3	0,958	11,58	0,05	0,084	91,2
Exp2	74,8	0,974	11,43	0,01	0,170	82,6
Exp3	74,1	1,705	6,59	0,05	0,225	86,8
Exp4	75,9	1,674	6,58	0,01	0,476	71,5
Exp5	54,9	1,668	6,71	0,01	0,914	45,2
Exp6	56,4	0,967	11,18	0,01	0,421	56,5
Exp7	54,7	1,690	6,68	0,05	0,429	74,6
Exp8	55,0	0,985	11,33	0,05	0,209	78,8
Exp9	65,0	1,228	9,47	0,03	0,183	85,1
Exp10	64,4	1,172	9,40	0,03	0,177	84,9
Exp11	64,4	1,215	9,66	0,03	0,221	81,8

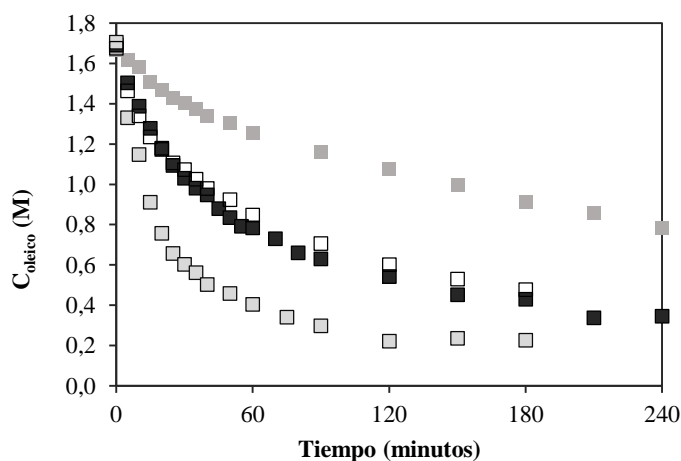


Figura 1. Variación de la concentración de ácido oleico con el tiempo de reacción para la RM 4:1 para las condiciones: (○) 55°C y 0,1 % H₂SO₄; (□) 75°C y 0,1 % H₂SO₄; (●) 55°C y 0,6 % H₂SO₄ y (■) 75°C y 0,6 % H₂SO₄

Estudio de la esterificación de ácido oleico (FFA) con catalisis ácida para la obtención de biodiesel

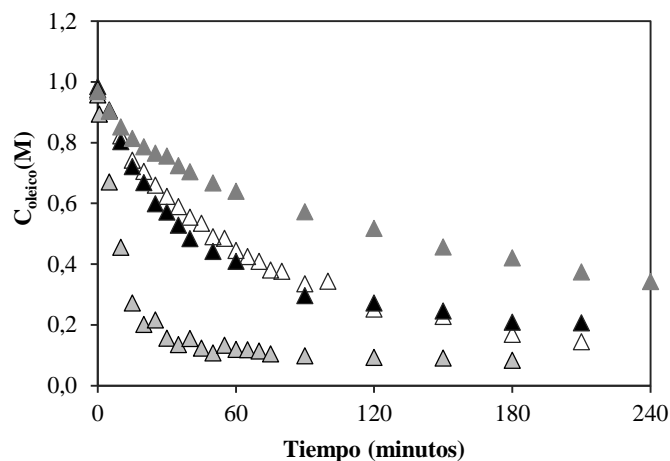


Figura 2. Variación de la concentración de ácido oleico con el tiempo de reacción para la RM 12:1 para las condiciones: (▲) 55°C y 0,1 % H₂SO₄; (△) 75°C y 0,1 % H₂SO₄; (▲) 55°C y 0,6 % H₂SO₄ y (△) 75°C y 0,6 % H₂SO₄

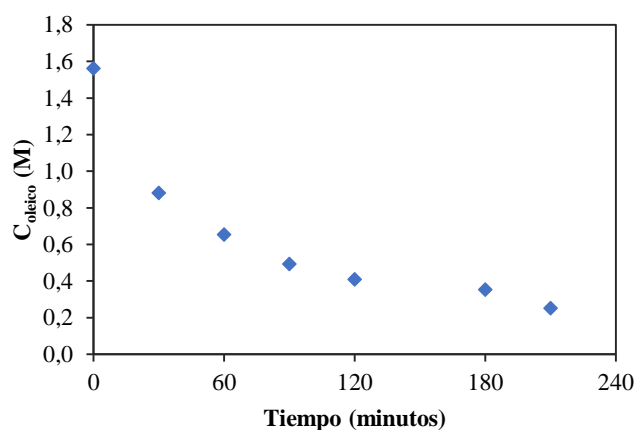


Figura 3. Variación de la concentración de AO con el tiempo de reacción para 75 °C, 0,25 % SO₃H y RM 4:1 utilizando el carbón-ácido.

3.2 Diseño experimental

El valor P se usa como un criterio para distinguir la importancia relativa de las variables. En este estudio, cada parámetro de reacción y varianza de error tiene 4 grados de libertad. En la tabla 2 pueden observarse los valores del valor P para las variables y la combinación de ellas, en los tiempos analizados. Los resultados de los valores P indican, que la influencia de cada variable analizada es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95,0%; mientras, las combinaciones de variables no influyen en la respuesta del sistema significativamente. Los valores de R² (tabla 2) muestran el grado de ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto (ec. 2), para el rango de tiempo analizado. Estos coeficientes son mayores a 70%, lo cual indica que el grado en que explican estas variables los cambios en la respuesta (eficiencia) son superiores al 70%.

Estudio de la esterificación de ácido oleico (FFA) con catalisis ácida para la obtención de biodiesel

Tabla 2. Resultados del análisis de varianza para la eficiencia de reacción (η)

Valor - P				
Variables	30 min	60 min	90 min	180 min
x ₁	0,014	0,022	0,034	0,052
x ₂	0,012	0,019	0,027	0,069
x ₃	0,004	0,011	0,022	0,044
x ₁ x ₂	0,350	0,916	0,674	0,395
x ₁ x ₃	0,597	0,496	0,477	0,589
x ₂ x ₃	0,638	0,425	0,393	0,370
R ² (%)	94,88	92,55	90,18	85,87

En virtud de los resultados obtenidos (valor P y R²) la ec. (2) propuesta se simplifica a la ec. (10) y se obtienen para los tiempos analizados los valores de los parámetros que se muestran en la tabla 3. Se observa que el grado de ajuste (R²) es superior al 70% para todos los tiempos con la expresión simplificada (ec.10).

$$\eta = \beta + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 \quad (10)$$

Tabla 3. Resultados de los parámetros del modelo de la ec. 10

Parámetros	30 min	60 min	90 min	180 min
β	0,5677	0,6691	0,7330	0,8193
α_1	0,1062	0,1034	0,0991	0,0838
α_2	0,1104	0,1084	0,1067	0,0754
α_3	0,1509	0,1270	0,1131	0,0888
R ² (%)	92,70	90,03	85,92	77,84

En la figura 4 se muestra el diagrama de Pareto estandarizado, el cual muestra los efectos que poseen las variables sobre la respuesta divididos por sus errores estándar; para 30, 60, 90 y 180 minutos de reacción. El valor crítico por debajo del cual se considera que la variable no influye significativamente en el sistema (con un intervalo de confianza del 95%) se representa en esta figura con una línea vertical. Es así que, al igual que se observa en los resultados para los valores P, la influencia de la combinación de variables no influye significativamente en la respuesta. Además, para los cuatro tiempos analizados la RM influye, aun en los 180 minutos de reacción cuando la temperatura y la concentración de catalizador no tienen efecto. Esto se atribuye a que el sistema se encuentra próximo al equilibrio químico.

Estudio de la esterificación de ácido oleico (FFA) con catalisis ácida para la obtención de biodiesel

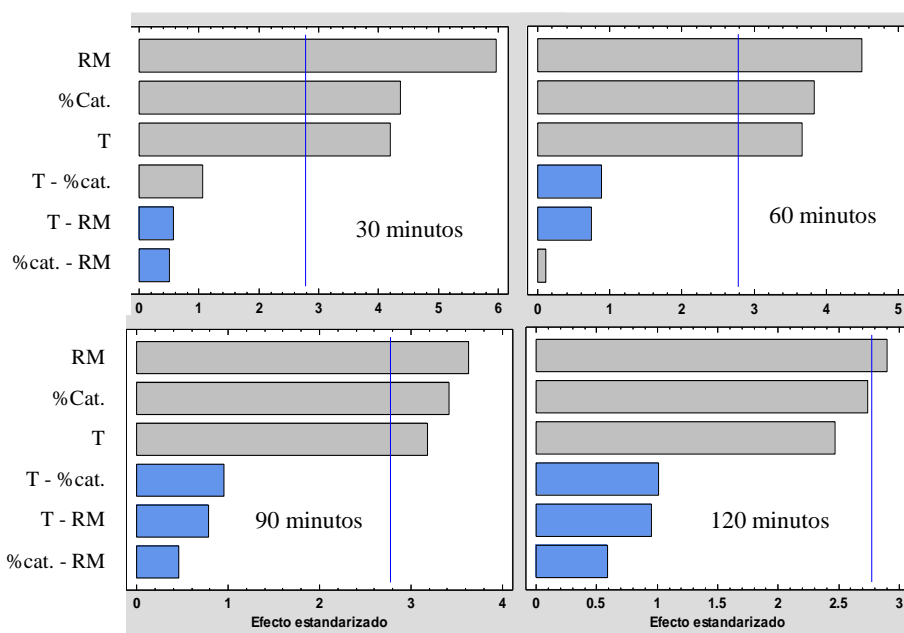


Figura 4. Influencia comparativa de las variables (T, %Cat. y RM) y sus interacciones en la eficiencia del sistema.

3.3 Modelo cinético

En cuanto al análisis cinético, la correlación entre resultados experimentales y la ecuación diferencial (ec. 6) para la conversión de ácido oleico, se realizó utilizando un software de análisis matemático. Esto permitió la resolución numérica para obtener los parámetros cinéticos de la reacción. Para ello se re-escribieron las constantes cinéticas como una función de la temperatura según un modelo tipo Arrhenius (ec. 11), y se obtuvieron los parámetros derivados A_d , A_i , E_d y E_i que se muestran en la tabla 4.

$$k_d = A_d e^{\frac{-E_d}{RT}}; \quad k_i = A_i e^{\frac{-E_i}{RT}} \quad (11)$$

donde, A_d y A_i son las constantes pre-exponenciales y E_d y E_i son las energías de activación para la reacción directa “d” e inversa “i”, respectivamente en cada caso.

Tabla 4. Resultados del modelo cinético.

A_d [$M^{-2} m^{-1}$]	1000
E_d [$J mol^{-1}$]	26500
A_i [$M^{-2} m^{-1}$]	6,9
E_i [$J mol^{-1}$]	10800

El resultado del ajuste del modelo cinético a los resultados experimentales se muestra en las figuras 5, 6 y 7, para los considerados cuatros ensayos más sobresalientes. Las figuras 5 y 6 se corresponden con las condiciones operativas extremas máxima y mínima respectivamente. Se obtuvo alto grado de correlación que puede observarse a través del coeficiente $R^2 = 0,98$ y $R^2 = 0,96$, respectivamente. El ajuste más desfavorable se obtuvo para la condición de ensayo de 75 °C, 0,5 % de catalizador y RM 4:1, siendo $R^2 = 0,84$. Como puede observarse en la figura 7, la correlación teórica ajustó correctamente ($R^2 = 0,99$) los ensayos realizados en el punto central del diseño experimental.

Estudio de la esterificación de ácido oleico (FFA) con catalisis ácida para la obtención de biodiesel

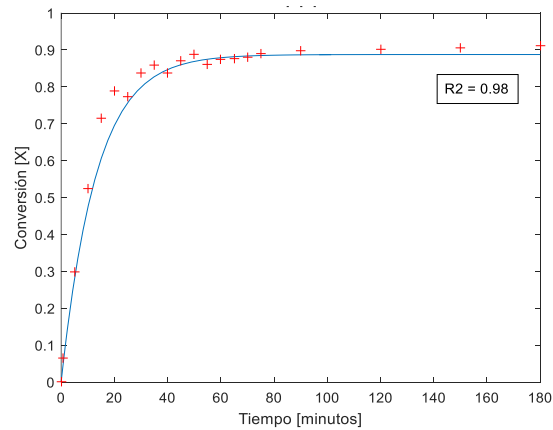


Figura 5. Resultados experimentales (+) y correlación teórica (línea continua) para la condición del punto superior del diseño experimental : 75°C, 0,6 % H₂SO₄ y RM 12:1.

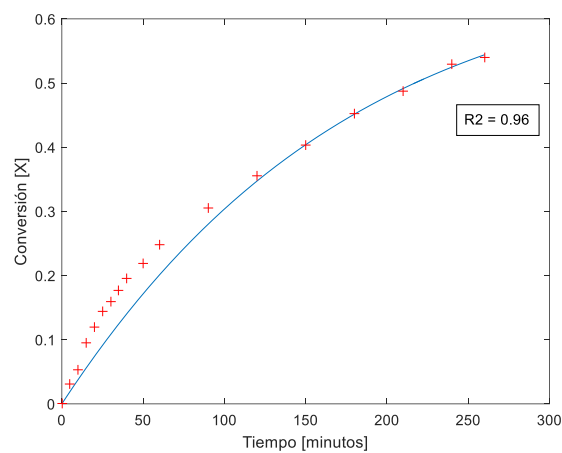


Figura 6. Resultados experimentales (+) y correlación teórica (línea continua) para la condición del punto inferior del diseño experimental: 55°C, 0,1 % H₂SO₄ y RM 4:1.

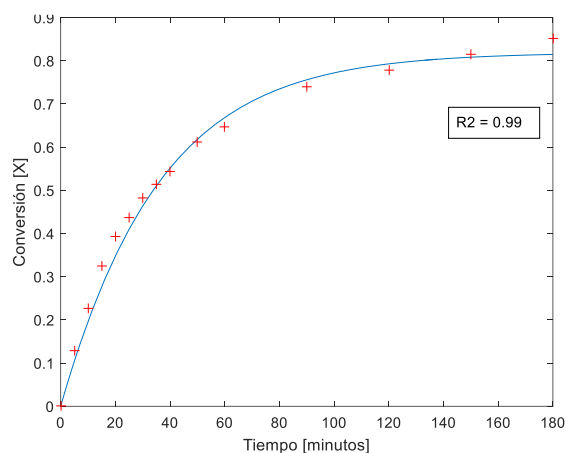


Figura 7. Resultados experimentales (+) y correlación teórica (línea continua) para la condición del punto central del diseño experimental: 65°C, 0,3 % H₂SO₄ y RM 8:1.

Conclusiones y recomendaciones

El estudio completo de la reacción con el catalizador convencional, ácido sulfúrico, permitió establecer un método de trabajo, obtener resultados preliminares de la reacción en lo que respecta a las variables que influyen y una expresión cinética.

Según los resultados del diseño experimental las tres variables analizadas influyen en producción de etíl oleato (temperatura, concentración de catalizador y relación molar etanol: ácido oleico). La mayor conversión fue 91,2 % y se obtuvo para el ensayo realizado bajo condiciones de temperatura, %catalizador y RM de: 75 °C, 0,5 %p de ácido sulfúrico y RM 12:1 (punto superior del diseño experimental).

Esta metodología debe aplicarse para profundizar el estudio de la reacción catalizada por el sólido carbón ácido y obtener la expresión cinética que permitirá abordar el estudio del reactor para llevar a cabo este proceso de obtención de biodiesel a escala industrial.

Referencias

- [1] BERRIOS M., SILES J., MARTÍN M.A., MARTÍN A. (2007). *A kinetic study of esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil*. Fuel 86, p. 2383-2388
- [2] DHAWANE S. H., KUMAR T., HALDER G. (2018). *Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel*. Energy Conversion and Management 167, p. 176–202.
- [3] HYKKERUD A. & MARCHETTI J. (2016). *Esterification of oleic acid with ethanol in presence of Amberlyst 15*. Biomass and Bioenergy 95, 340-343.
- [4] JIANG Y., LU J., SUN K., MA L., DING J. (2013). *Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies*. Energy Conversion and Management 76, p.980-985.
- [5] LIKOSAR B., LEVEC J. (2014). *Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: Experimental and modelling based on fatty acid composition*. Fuel Processing Technology, 122, 30-41.
- [6] REYERO I., ARZAMENDI G., ZABALA S., GANDÍA L.M. (2015). *Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel*. Fuel Processing Technology 129, 147-155.
- [7] TAMBORINI L.H., MILITELLO M.P., BALACH J., MOYANO J.M., BARBERO C.A., ACEVEDO D.F. (2015). *Application of sulfonated nanoporous carbons as acid catalysts for Fischer esterification reactions*. Arabian Journal of Chemistry. Article in Press.
- [8] ZHOU Y., NIU S., LI J. (2016). *Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol*. Energy Conversion and Management 114, 188-196 (2016).