



## XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur

Salta, Argentina

15-17 de Noviembre 2023

---

### Catalizadores basados en la sulfatación de óxido de niobio V aplicados en la esterificación de ácido levulínico

**Bayona Solano Jaime<sup>1,2</sup>, Sánchez Daniel<sup>1,2</sup>, Tonetto Gabriela<sup>1,2\*</sup>**

*1 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina.*

*2 Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino de la Carrindanga Km 7, Bahía Blanca, 8000, Argentina.*

*\* [gtonetto@plapiqui.edu.ar](mailto:gtonetto@plapiqui.edu.ar).*

**Palabras Claves:** esterificación, niobia sulfatada, ácido levulínico, levulinato de etilo

---

#### Resumen

La síntesis de levulinato de etilo permite valorizar el ácido levulínico generado en biorefinerías basadas en biomasa lignocelulósica. En los últimos años se ha profundizado el estudio de catalizadores heterogéneos para la producción de levulinato de etilo como alternativa prometedora para la generación de biocombustibles.

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y estudio en reacción de los catalizadores basados en óxido de niobio sulfatado. Se investigaron dos metodologías para la síntesis de los catalizadores: inmersión e inmersión con evaporación, y se emplearon como fuente de azufre ácido sulfúrico y sulfato de amonio, generando un total de 6 muestras.

La caracterización de los catalizadores sintetizados se realizó por XRD, sortometría de N<sub>2</sub>, analizador por difracción laser y titulación potenciométrica con n-butilamina. Los catalizadores fueron estudiados en la esterificación de ácido levulínico con etanol a 70 °C, por 5 h, con una velocidad de agitación de 700 RPM, en un reactor batch. Los catalizadores fueron activos y mantuvieron un 77% de la actividad original luego de 15 h en reacción.

---

#### Abstract

The synthesis of ethyl levulinate is a way to valorize the levulinic acid generated in biorefineries based on lignocellulosic biomass. In recent years, the study of heterogeneous catalysts for the production of ethyl levulinate has been deepened as a promising alternative for the generation of biofuels.

In this work, the synthesis, characterization and study in reaction of catalysts based on sulfated niobium oxide are presented. Two methodologies for the synthesis of the catalysts were investigated: immersion and immersion with evaporation, and sulfuric acid and ammonium sulfate were used as a source of sulfur, generating a total of 6 samples.

The characterization of the synthesized catalysts was carried out by XRD, N<sub>2</sub> sortometry, laser diffraction analyzer and potentiometric titration with n-butylamine. The catalysts were studied in the esterification of levulinic acid with ethanol at 70 °C, for 5 h, with a stirring speed of 700 RPM, in a batch reactor. The catalysts were active and maintained 77% of the original activity after 15 h in reaction.

---



## XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur

Salta, Argentina

15-17 de Noviembre 2023

### Introducción

El ácido levulínico (LA) es un compuesto orgánico de gran interés debido a su origen renovable y su potencial para la síntesis de productos químicos con alto valor agregado. Se obtiene a través de la deshidratación de azúcares derivados de la biomasa, como la fructosa o la glucosa. El ácido levulínico presenta una estructura química versátil que permite su transformación en una amplia gama de compuestos, incluidos los ésteres, que tienen diversas aplicaciones industriales [1]. La valorización del ácido levulínico a través de la síntesis de ésteres ha ganado atención significativa debido a su potencial para reemplazar compuestos petroquímicos y reducir la dependencia de fuentes no renovables. Los ésteres derivados del ácido levulínico, como los levulinatos de alquilo, ofrecen propiedades interesantes, con aplicación como solventes y en la industria de sabores y fragancias. En especial, el levulinato de etilo puede servir como aditivo de combustible, y precursor para la producción de polímeros y bioplásticos [2, 3]

En la síntesis de ésteres, el uso de catalizadores es esencial para mejorar la eficiencia y selectividad de la reacción. En particular, los catalizadores heterogéneos han demostrado ventajas significativas en comparación con los catalizadores homogéneos, como su reutilización, su fácil separación del producto y su estabilidad a largo plazo. Estos catalizadores ofrecen una mayor versatilidad y un menor impacto ambiental en comparación con los catalizadores tradicionales [4, 5].

Dentro de la gama de catalizadores heterogéneos, la niobia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ha sido ampliamente investigada debido a sus interesantes propiedades catalíticas. La niobia es un material versátil que presenta acidez superficial, lo que la convierte en un candidato prometedor para aplicaciones catalíticas [6, 7]. En este sentido, y con el propósito de mejorar su desempeño catalítico, se han explorado diferentes estrategias, como su sulfatación [3, 7]. Esta técnica permite la incorporación de grupos sulfato en la estructura del óxido de niobio, lo que conduce a la formación de sitios activos adicionales y una mayor acidez del catalizador. Esto puede mejorar la actividad catalítica en la esterificación del ácido levulínico con etanol, promoviendo la formación preferencial de levulinatos de etilo y reducir la formación de subproductos indeseables a alta temperatura [1].

En este trabajo, se presenta la síntesis y caracterización de catalizadores basados en la sulfatación de óxido de niobio y su aplicación en la esterificación de ácido levulínico. Se sintetizaron catalizadores de óxido de niobio sulfatado empleando dos técnicas de preparación: impregnación e impregnación con evaporación. Como fuente de sulfatación se empleó ácido sulfúrico y sulfato de amonio, en diferentes concentraciones. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados y evaluados en la reacción de interés.

### Experimental

#### *Síntesis de catalizadores*

Se estudiaron dos metodologías de síntesis, la sulfatación por inmersión e inmersión con evaporación, y se investigaron dos fuentes de S, el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y el sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) en concentraciones de 0,5 M y 1 M, dando en total 6 catalizadores (ver Tabla 1).

Para cada sulfatación se colocaron 5 g de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (donado por CBMM) en 75 ml de la fuente sulfatante. La inmersión se realizó durante 1 h con agitación constante. Alcanzado el tiempo establecido, el sólido se filtró y se lavó dos veces con agua destilada, posteriormente se secó por 12 h a 120 °C, con rampa de calentamiento de 5 °C/min [9]. La inmersión con evaporación se realizó a temperatura ambiente y agitación constante de 500 RPM durante 12 h, y luego a 50 °C y 200 RPM hasta evaporación [10]. En todos los casos, la calcinación se llevó a cabo a 500



## XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur

Salta, Argentina

15-17 de Noviembre 2023

°C (con una rampa de 5 °C/min) durante 5 h. Con fines comparativos, una muestra de niobia sin tratamiento fue calcinada con el mismo procedimiento. Finalmente, cada catalizador sintetizado fue molido con mortero y tamizado en malla de 37 micras (400 mesh).

La Tabla 1 resume la información sobre la síntesis de los catalizadores, especificando el método de sulfatación, la fuente de S y su concentración, y presenta la nomenclatura utilizada para nombrar las muestras.

**Tabla 1.** Metodología y nomenclatura de los catalizadores sintetizados en este trabajo.

Catalizador	Método de sulfatación	Fuente de Sulfato	Concentración
Nb	-		
Nb+AS <sup>0.5</sup> I	Inmersión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 M
Nb+AS <sup>1</sup> I	Inmersión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 M
Nb+SH <sup>0.5</sup> I	Inmersión	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 M
Nb+SH <sup>1</sup> I	Inmersión	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 M
Nb+SH <sup>0.5</sup> IE	Inmersión con evaporación	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 M
Nb+SH <sup>1</sup> IE	Inmersión con evaporación	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 M

### *Caracterización de catalizadores*

Con el fin de determinar el área superficial específica, la distribución de tamaño de poros y el volumen de poro se realizaron isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K en el equipo Quantachrome NOVA 1200e. El estudio por difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X PHILIPS PW 1710 con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito, y permitió identificar las fases presentes en las muestras. La distribución de tamaño de partículas por difracción láser se determinó en un analizador Horiba LA-950. La fuerza y densidad de sitios ácidos se evaluó por titulación potenciométrica con n-butilamina en un titulador potenciométrico automático AT-500N KEM. El porcentaje de azufre presente en la muestra se midió por medio de Espectrómetros de Emisión Atómica por Plasma Inducido (ICP-AES).

### *Ensayos catalíticos*

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Parr® 4842 de 600 ml empleando una relación molar inicial etanol:ácido levulínico de 5:1, con una carga de 2,5 % de catalizador respecto a la masa del ácido, a 70 °C y con agitación constante de 700 RPM, por un tiempo de 5 h.

Para evaluar el reúso de los catalizadores, la niobia empleada en reacción fue recuperada por filtración, lavada con agua destilada y secada a 50 °C por 24 h.

La conversión del ácido levulínico se determinó por titulación ácido-base empleando una solución etanólica de hidróxido de potasio y fenolftaleína como indicador.

## Resultados y discusión

La Tabla 2 muestra el grado de cristalinidad, el rango de tamaño de cristal, el área superficial específica, la acidez, el potencial inicial de titulación, y el porcentaje de azufre presente en los catalizadores sintetizados.



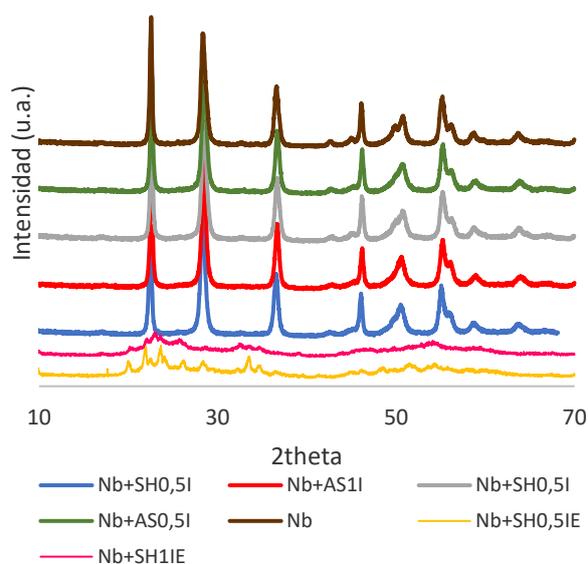
## XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur

Salta, Argentina

15-17 de Noviembre 2023

**Tabla 2.** Caracterización de catalizadores.

Catalizador	Cristalinidad (%)	Rango tamaño de cristal (Å)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Acidez (meq/g <sub>cat</sub> )	Potencial E <sub>0</sub> (mV)	Azufre (%)
Nb	51,7	170 – 609	21,62	-	-	-
Nb+AS <sup>0,5</sup> I	51,7	183 – 474	22,16	0,63	-56,6	2,97
Nb+AS <sup>1</sup> I	50,3	219 – 415	27,25	0,55	-47,5	3,12
Nb+SH <sup>0,5</sup> I	48,9	168 - 384	30,38	0,49	-58	1,71
Nb+SH <sup>1</sup> I	45,8	182 - 409	35,95	0,68	113,2	4,96
Nb+SH <sup>0,5</sup> IE	17,0	112 – 178	27,93	0,44	49,8	24,46
Nb+SH <sup>1</sup> IE	16,2	no determinado	43,83	0,52	-8,1	22,21



**Figura 1.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores sintetizados.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno (no mostradas en este trabajo) fueron de Tipo IV (según la clasificación de la IUPAC), característica de sólidos mesoporos. Los lazos de histéresis fueron de tipo H3, asignado a agregados no rígidos o bien poros en forma de cuña.

Los catalizadores presentaron áreas superficiales entre 22 a 44 m<sup>2</sup>/g. Se observa un aumento en el área con el incremento de la concentración de la fuente sulfatante. También se encuentra un efecto de la fuente de S, dado que las muestras preparadas con sulfato de amonio presentan mayores áreas superficiales específicas.

La Figura 1 muestra los difractogramas generados por el análisis por DRX para los catalizadores estudiados. Para las muestras sintetizadas por inmersión es posible identificar los picos característicos de niobia ortorrómbica [11]. La estructura cristalina es consistente para todos los catalizadores

sulfatados por el método de impregnación, independientemente de la fuente de S, y lo mismo puede indicarse para los tamaños de cristal determinados mediante la ecuación de Scherrer (Tabla 2).

En los difractogramas de rayos x correspondientes a los catalizadores sintetizados por el método de impregnación seguida de evaporación, los picos observados corresponden a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortorrómbico, HNbO<sub>3</sub> cúbico y las especies Nb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NH<sub>4</sub>NbO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Para la muestra Nb+SH<sup>1</sup>IE no pudo determinarse el tamaño de cristal, dado que los picos no están bien definidos y pueden corresponder a más de un compuesto. En el caso de Nb+SH<sup>0,5</sup>IE, el tamaño es mucho menor que en las muestras sintetizadas por impregnación.

Analizando los resultados presentados en la Tabla 2, se encuentra que las muestras preparadas por impregnación presentan mayor cristalinidad que las sintetizadas por impregnación-evaporación.



## XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur

Salta, Argentina

15-17 de Noviembre 2023

La titulación potenciométrica con n-butilamina brinda información sobre la densidad de sitios ácidos superficiales (resultado presentado en la Tabla 2) y sobre la fuerza ácida. Para las muestras sintetizadas, el número de sitios ácidos varió entre 0.44 y 0.68  $m_{eq}/g_{cat}$ , sin presentar grandes diferencias por fuente de S o método de síntesis. En cuanto a la fuerza ácida, todos los catalizadores presentaron sitios débiles ( $-100 < E_o < 0$  mV, siendo  $E_o$  el potencial inicial en la titulación potenciométrica) excepto para Nb+SH<sup>1</sup>I y Nb+SH<sup>0.5</sup>IE, con sitios fuerte ( $0 < E_o < 100$  mV) [12]. La medición de azufre elemental en los catalizadores estudiados permite encontrar que las síntesis por el método de inmersión con evaporación originan una mayor presencia de S en el sólido.

La Tabla 3 presenta el tamaño de las partículas de los catalizadores determinadas por difracción laser en medio acuoso. Si bien todos los catalizadores fueron tamizados de igual forma (tamiz 400 mesh), se observa un mayor tamaño promedio ( $D_{4,3}$ ) de las partículas y tamaño mayoritario ( $D_{90}$ ) cuando la fuente de S fue ácido sulfúrico.

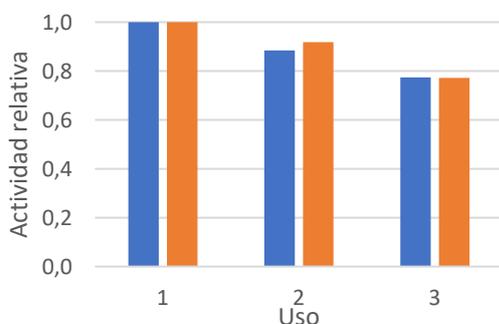
La Tabla 4 muestra la conversión de ácido levulínico (5 h de reacción), para cada uno de los catalizadores estudiados. La conversión para la reacción en ausencia de catalizador fue 4,8%. Todos los catalizadores sintetizados presentaron mayor conversión que niobia sin sulfatar. Las mayores conversiones se encontraron con las muestras Nb+SH<sup>0.5</sup>IE y Nb+SH<sup>1</sup>I (8,2 y 8,6%, respectivamente). Los resultados preliminares indicarían que este desempeño catalítico podría estar relacionado con la mayor fuerza ácida presentada por estas muestras, en relación al resto de los catalizadores.

**Tabla 3:** Tamaño de partícula de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	$D_{4,3}$ [ $\mu$ m]	$D_{90}$ [ $\mu$ m]
Oxido de Nb	3,10	5,12
Nb Calcinada	17,38	28,79
Nb+AS <sup>0.5</sup> I	19,60	34,49
Nb+AS <sup>1</sup> I	21,83	39,13
Nb+SH <sup>0.5</sup> I	10,60	16,90
Nb+SH <sup>1</sup> I	6,67	11,48
Nb+SH <sup>0.5</sup> IE	11,70	20,18
Nb+SH <sup>1</sup> IE	9,98	15,75

**Tabla 4.** Conversión de ácido levulínico a 5 h para los catalizadores estudiados.

Catalizador	X (%)
Nb+AS <sup>0.5</sup> I	7,7
Nb+AS <sup>1</sup> I	6,9
Nb+SH <sup>0.5</sup> I	7,0
Nb+SH <sup>1</sup> I	8,2
Nb+SH <sup>0.5</sup> IE	8,6
Nb+SH <sup>1</sup> IE	6,5
Nb	5,2
sin catalizador	4,8



**Figura 2.** Actividad relativa a la inicial en usos consecutivos para los catalizadores: ■ Nb+SH<sup>0.5</sup>IE. ■ Nb+SH<sup>1</sup>I.

La Figura 2 presenta los resultados del estudio de estabilidad de los catalizadores, realizado mediante el uso consecutivo de Nb+SH<sup>0.5</sup>IE y Nb+SH<sup>1</sup>I. Cada muestra fue investigada en reacción tres veces, y se encontró que la conversión se mantiene en un 77% para ambas muestras luego de 15 h de reacción. Entre las hipótesis que se están analizando, la disminución de la actividad podría deberse a una desactivación parcial debido al agua formada como subproducto de reacción o a la lixiviación de las especies sulfato.



## XXIII Congreso Argentino de Catálisis y XI Congreso de Catálisis del Mercosur

Salta, Argentina

15-17 de Noviembre 2023

Se continúa trabajando en el tema, a fin de mejorar la actividad de este tipo de catalizador.

### Conclusiones

Se sintetizaron seis catalizadores de niobia sulfatada con dos fuentes de S (con concentraciones 0,5 y 1 M) según las técnicas impregnación e impregnación-evaporación. Cuando las muestras fueron ensayadas en la esterificación de ácido levulínico con etanol, la mejor performance catalítica se encontró en los catalizadores Nb+SH<sup>0,5</sup>IE y Nb+SH<sup>1</sup>I, los cuales presentaron mayor fuerza ácida. Estos dos catalizadores mantuvieron un 77% de su actividad inicial, luego de 15 h de uso en reacción.

### Referencias

- [1] M. Popova, P. Shestakova, H. Lazarova, M. Dimitrov, D. Kovacheva, A. Szegedi, G. Mali, V. Dasireddy, B. Likozar, N. Wilde, R. Gläser; *Appl Catal A Gen.* 560 (2018) 119–131.
- [2] K.C. Badgujar, V.C. Badgujar, B.M. Bhanage; *Fuel Processing Technology.* 197 (2020) 106213.
- [3] J. Nelson Appaturi, J. Andas, Y.-K. Ma, B. Lee Phoon, S. Muazu Batagarawa, F. Khoerunnisa, M. Hazwan Hussin, E.-P. Ng; *Fuel.* 323 (2022) 124362.
- [4] K. Anjali, A. Vijayan, N.J. Venkatesha, A. Sakthivel; *Inorg Chem Commun.* 123 (2021) 108302.
- [5] L. Zhou, Y. He, L. Ma, Y. Jiang, Z. Huang, L. Yin, J. Gao; *Bioresour Technol.* 247 (2018) 568–575.
- [6] N.R.M. Sturt, S.S. Vieira, F.C.C. Moura; *J Environ Chem Eng.* 7 (2019) 102866.
- [7] M.B.C. Migliorero, V. Palermo, G.P. Romanelli, P.G. Vázquez; *Latin American Applied Research.* 53 (2023) 49–54.
- [8] M.J. Da Silva, D.M. Chaves, M.G. Teixeira, C.G. Oliveira; *Molecular Catalysis.* 504 (2021) 111495.
- [9] A.J. Avila; 2020.
- [10] D.R. Fernandes, A.S. Rocha, E.F. Mai, C.J.A. Mota, V. Teixeira da Silva; *Appl Catal A Gen.* 425–426 (2012) 199–204.
- [11] I. Nowak, M. Ziolek; *Chem Rev.* 99 (1999) 3603–3624.
- [12] A.S. Rocha, G.C. Costa, P. Tamiasso-Martinhon, C. Sousa, A.B. Rocha; *Mater Chem Phys.* 186 (2017) 138–145.