

Esterificación catalítica del ácido levulínico con UiO-66, sistema batch y a presión.

Catalytic esterification of levulinic acid with UiO-66, batch and pressure system.

Daiana A. Bravo Fuchineco

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) / Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) / Universidad Tecnológica Nacional- Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC), Argentina.
dbravo@frc.utn.edu.ar

Angélica C. Heredia

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) / Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) / Universidad Tecnológica Nacional- Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC), Argentina.
aheredia@frc.utn.edu.ar

Mónica E. Crivello

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) / Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) / Universidad Tecnológica Nacional- Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC), Argentina.
mcrivello@frc.utn.edu.ar

Enrique Rodríguez Castellón

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía / Universidad de Málaga (UMA), Málaga, España.
castellon@uma.es

Resumen

La esterificación del ácido levulínico para producir ésteres es de gran interés en la actualidad debido al potencial de estos compuestos como aditivos de combustible. El objetivo de la investigación es la obtención de ésteres levulínicos mediante una reacción catalítica de esterificación del ácido levulínico. Para ello se han sintetizado catalizadores UiO-66 mediante el método solvotermal a 120 °C, variando el tiempo de síntesis de 24, 18, 12 y 6 h. Se analizaron dos sistemas de reacción: batch y a presión. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X e isotermas de adsorción de N₂. El progreso de la reacción fue seguido por cromatografía gaseosa y espectroscopía de masa. En el sistema batch, el MOF con síntesis de 6 hs mostró la mayor actividad y selectividad al producto deseado, mientras que para el sistema a presión los MOFs con 24 y 18 h de síntesis presentaron los mayores rendimientos.

Palabras clave: MOFs, síntesis solvotérmica, ácido levulínico, esterificación, reacciones a presión.

Abstract

The esterification of levulinic acid to produce esters is of great interest today due to the potential of these compounds as fuel additives. The objective of the research is to obtain levulinic esters by means of a catalytic reaction of esterification of levulinic acid. For this, UiO-66 catalysts have been synthesized using the solvothermal method at 120 °C, varying the synthesis time of 24, 18, 12 and 6 hours. Two reaction systems were analyzed: batch and pressure. The materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and N₂ adsorption isotherms. The progress of the reaction was followed by gas chromatography and mass spectroscopy. In the batch system, the MOF with synthesis of 6 hours showed the highest activity and selectivity to the desired product, while for the pressure system the MOFs with 24 and 18 hours of synthesis presented the highest yields.

Keywords: MOFs, solvothermal synthesis, levulinic acid, esterification, pressure reactions.

Introducción

La valorización de la biomasa residual atrajo un enorme interés durante los últimos años, ya que es una materia prima sostenible para una serie de productos químicos y materiales valiosos. Presenta una prometedora fuente de energía sostenible, ya que puede utilizarse para producir combustibles líquidos o aditivos para combustibles. La conversión de biomasa en combustible y productos químicos finos puede reducir la dependencia de los combustibles fósiles (Herbst & Janiak, 2017). Es importante destacar que el objetivo debe ser utilizar biomasa no alimentaria o residuos de la biomasa, para asegurar que no haya competencia con la producción de alimentos. Entre los mismos se pueden mencionar por ejemplo, en la producción agrícola, bagazo de caña de azúcar, rastrojo de maíz, paja de trigo, cáscara de arroz y cáscara de naranja, La mayor parte de la biomasa se compone principalmente de: celulosa (45%), hemicelulosas (29%) y lignina (25%) (Sheldon, 2016). El ácido levulínico (LA), derivado de la catálisis ácida de la biomasa lignocelulósica, uno de los pilares de los doce bloques de construcción (definido en el 2004 por el National Renewable Energy Laboratory (NREL) y el Pacific Northwest National Laboratory), es potencialmente una molécula versátil para la síntesis de sustancias químicas. Dentro de ellas, los ésteres levulínicos son un grupo de compuestos con alto potencial de uso, no solo en el sector de los combustibles, sino también para polímeros, disolventes verdes, y fragancias. (Al-Shaal *et al.*, 2015). Por ejemplo, el levulinato de etilo (EL), obtenido por esterificación del LA con etanol, puede utilizarse como un aditivo en combustibles. La esterificación de Fischer de LA se logra típicamente en condiciones ácidas utilizando catalizadores ácidos homogéneos como el H₂SO₄, el HCl y el H₃PO₄, produciendo altos rendimientos de producto en cortos tiempos de reacción. Sin embargo, estos catalizadores no son fácilmente reciclables y presentan desafíos adicionales tanto en el aislamiento del producto como en la formación de subproductos, la gestión de residuos y el mantenimiento del equipo. Así, la implementación de alternativas heterogéneas que eviten estas limitaciones, es un objetivo altamente deseable (Chaffey *et al.*, 2021). Los catalizadores ácidos sólidos se consideran uno de los catalizadores heterogéneos más populares y se aplican ampliamente en la conversión de biomasa. Los materiales metal orgánico estructurados (MOFs) pertenecen a la familia de los híbridos cristalinos formados por una red de iones metálicos enlazados a moléculas orgánicas multidentadas mediante enlaces de coordinación. La combinación de unidades de construcción orgánicas e inorgánicas da lugar a estructuras cristalinas, en muchos casos porosas, y con una elevada variabilidad en cuanto a composición química, tamaño de poro y grupos funcionales presentes en el ligando orgánico (James, 2003). Los MOF a base de circonio son considerados compuestos de referencia por su alta estabilidad en diferentes medios, bajo costo y alta versatilidad estructural, lo que les permite ser empleados en una gran cantidad de aplicaciones estratégicas en los campos de la catálisis. (Jiao *et al.*, 2018; Rimoldi *et al.*, 2017; Wu, Yildirim, *et al.*, 2013) gas (Xiaodong Zhang *et al.*, 2019) y absorción de solventes, (Yu *et al.*, 2019) separación, (Wu, Chua, *et al.*, 2013) y con fines biomédicos (Abánades & Forgan, 2019). El UiO-66, de fórmula general Zr₆O₄(OH)₄(BDC)₆·n DMF (H₂-BDC = ácido benceno dicarboxílico), fue sintetizado por primera vez en 2008 por científicos de la Universitetet i Oslo (UiO) utilizando un tratamiento solvotérmico a 120 °C en dimetilformamida como solvente (Lillerud *et al.* 2008). UiO-66 tiene una simetría cúbica centrada en las caras y está constituido por 12 unidades de construcción inorgánicas (Zr₆O₄(OH)₄¹²⁺) unidas por los ligandos BDC. Las caras triangulares del octaedro Zr₆ en esta estructura están alternativamente cubiertas con oxígenos e hidroxilos que les confieren características de acidez de Lewis y Brønsted, requeridas

para las reacciones de esterificación. El objetivo de este trabajo es sintetizar materiales MOFs UiO-66 mediante el método solvotermal, variando el tiempo de síntesis y probarlos catalíticamente en reacciones de esterificación de ácido levulínico con etanol y butanol.

Desarrollo

Materiales y Métodos

Reactivos

Se utilizaron reactivos de grado analítico para la síntesis de los materiales y las reacciones catalíticas. $ZrCl_4$ (Merck, $\geq 98\%$), ácido tereftálico (BDC, Aldrich, 98%), N,N-dimetilformamida (DMF, Biopack, $\geq 99,8\%$), acetona (Sintorgan, 99,5%), etanol (Biopack, $\geq 99,8\%$), butanol (Biopack, $\geq 99,8\%$), ácido levulínico (Aldrich, 98%).

Síntesis del material

Los materiales se sintetizaron por el método solvotermal (Cirujano *et al.*, 2015; Lillerud *et al.*, 2008; Lozano *et al.*, 2018). La agitación se realizó mediante ultrasonido a 60 °C. Las muestras se identificaron como M_{100} -UT/X, donde UT indica ultrasonido a temperatura de 60 °C y "X" el tiempo de síntesis en mufla. Se utilizó dimetilformamida (DMF) como solvente. El procedimiento de síntesis consistió en disolver $ZrCl_4$ en DMF agitando ultrasónicamente la solución por 5 minutos. Luego se incorporó ácido tereftálico (BDC), se agitó durante 30 minutos y se llevó a un reactor de teflón recubierto en acero inoxidable a 120 °C durante 24, 18, 12 y 6 h. El material obtenido fue, en primera instancia, sumergido en DMF y luego lavado con acetona. Se separó el sólido por centrifugación y se secó a 90 °C por 24 h obteniéndose polvos de color blanco.

Caracterización de las muestras

Difracción de rayos X (DRX): difractómetro Xpert' PANalytical de radiación Cu-K α , a una velocidad de 1/4 min en 2 θ . Espectroscopia infrarroja (FTIR): con KBr, en el rango de 4000-400 cm^{-1} usando un espectrofotómetro Smartomi-Transmission Nicolet IS10 Thermo Scientific. Microscopía electrónica de barrido (SEM): con un instrumento Carl Zeiss Sigma operado a 2 Kv, las muestras fueron metalizadas con cromo. Medición del área superficial: instrumento ASAP 2000 (Micromeritics, EE. UU.), las muestras fueron tratadas a 200 °C bajo vacío de $1,0 \times 10^{-3}$ mbar. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): XPS Thermo Scientific K-alpha.

Reacción Catalítica

Los materiales MOFs fueron evaluados catalíticamente en la reacción de esterificación del ácido levulínico (AL) con etanol y butanol (Fig. 1). Se utilizaron 2 sistemas de reacción: sistema batch y sistema a presión. El primero consiste en un reactor batch de vidrio con agitación magnética, acoplado a un condensador de reflujo. El segundo es un reactor autoclave de acero inoxidable revestido con teflón que trabaja a presión generada por N_2 , dispuesto sobre una plancha calefaccionante con agitación magnética. Las condiciones de reacción fueron 0,05 g de catalizador con una relación molar de reactivos de 1:15. Para el sistema batch se trabajó a una temperatura de 85 °C con etanol y 100 °C con butanol. La reacción se llevó a cabo durante 5 h y se tomaron muestras de 0,15 mL cada hora. Las muestras se recogieron utilizando una microjeringa equipada con un filtro (de politetrafluoroetileno de 0,45 μm) para eliminar las partículas de catalizador. Para el caso de la reacción en el sistema bajo presión, la temperatura fue de 180 °C para ambos alcoholes, con una presión de 30 bares. El aire del interior se eliminó purgando tres veces con nitrógeno de alta pureza. En este caso el tiempo total de reacción fue de 3 h. El análisis del medio de reacción se realizó por cromatografía gaseosa (Agilent 7820A) y por espectroscopia de masas (Perkin Elmer Clarus 560), para confirmar la identidad de los compuestos.

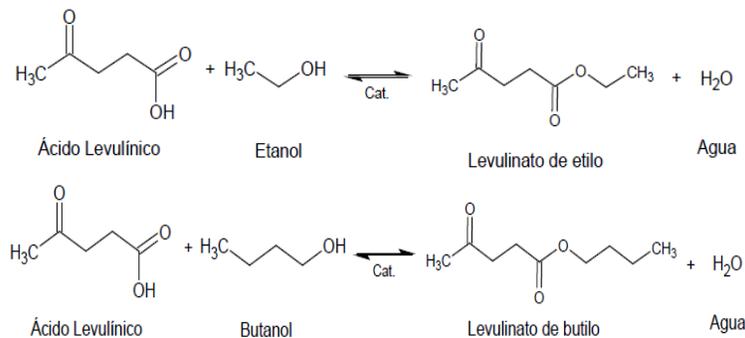


Fig. 1: Reacción de esterificación.

Caracterización de materiales MOFs

La Fig. 2 muestra el patrón de difracción de rayos X de los materiales sintetizados, los cuales coinciden con los patrones estándar informados (Cavka *et al.*, 2008), lo que revela que la estructura cristalina de los MOF se sintetizó con éxito. Se presentan las 4 muestras, con la variación del tiempo de síntesis en la mufla. En todas se destacan dos picos de difracción de Bragg típicos a 7,4 ° y 8,5 °, que se atribuyen a los planos cristalinos (1 1 1) y (2 0 0) de UiO-66 (Li *et al.*, 2021; Wei *et al.*, 2020). No se evidencian variaciones en los difractogramas de cada catalizador, por lo que se puede decir que la disminución del tiempo de síntesis no afecta a la estructura cristalina.

La estructura de UiO-66 también se analizó mediante espectroscopia infrarroja. Los espectros de las muestras se presentan en la Fig. 3. En ellos, la banda aguda en 1662 cm⁻¹ corresponde a DMF y se observan los dos picos intensos en 1563 y 1396 cm⁻¹ asignados a los modos de estiramiento de entrada/salida del grupo carboxilato, y una banda más pequeña (1506 cm⁻¹) que representa la vibración del C=C del anillo benzénico del BDC. Los picos observados a los 561 y 488 cm⁻¹ son asignados a la flexión y los estiramientos Zr-O en el clúster del MOF (Arrozi *et al.*, 2015; Kandiah *et al.*, 2010; Phatake *et al.*, 2020).

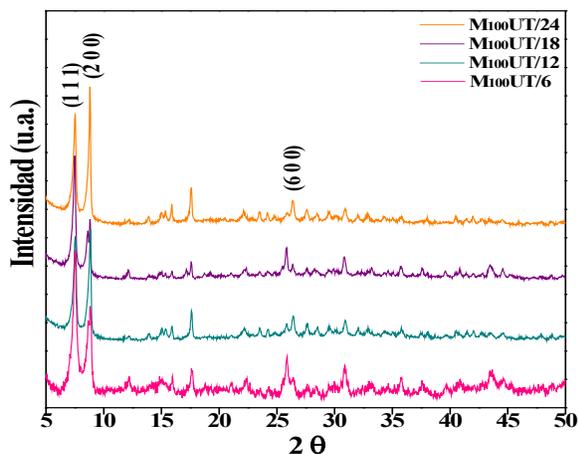


Fig. 2: DRX de catalizadores sintetizados.

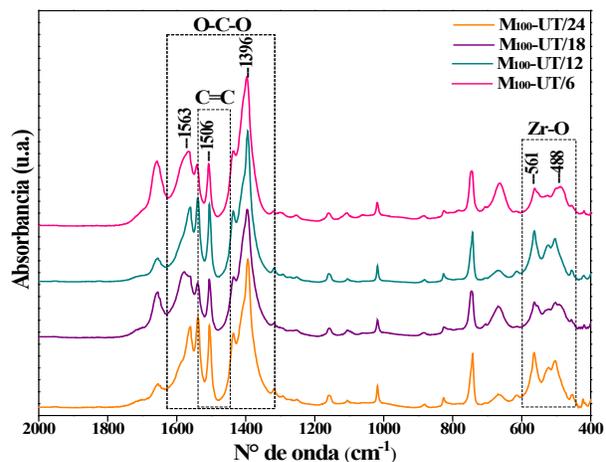


Fig. 3: Espectros FTIR de catalizadores sintetizados.

La morfología y el tamaño de las partículas de UiO-66 se investigaron por microscopía electrónica de barrido. Las imágenes SEM del UiO-66 se muestran en la Fig. 4 los materiales sintetizados poseen estructura octaédrica regular y buena dispersión con un tamaño de partícula promedio de ~ 160 nm los que se asemejan al tamaño característico de los MOF (Lin *et al.*, 2016; Wei *et al.*, 2020). Por EDS se analizó la composición elemental en la superficie de las muestras sintetizadas (Tabla 1). Se puede ver que UiO-66 está compuesto por Zr, C y O que está de acuerdo con su estructura cristalina, el grupo Zr₆ coordinado con ligandos de tereftálico. También se observa la presencia de Cl de la sal de síntesis (Ding *et al.*, 2021).

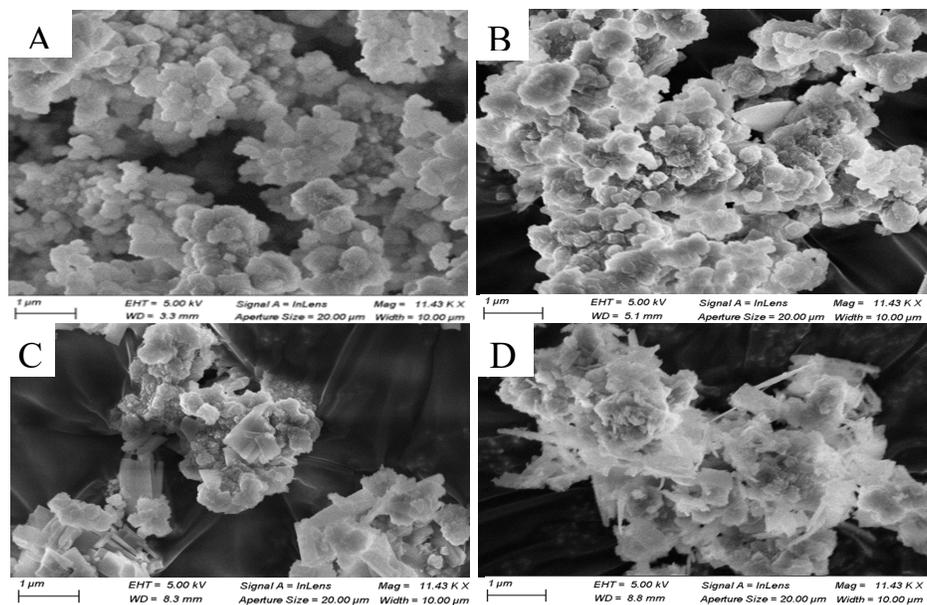


Fig. 4: Imágenes SEM de catalizadores sintetizados (A) M₁₀₀-UT/24, (B) M₁₀₀-UT/18, (C) M₁₀₀-UT/12 y (D) M₁₀₀-UT/6.

Catalizador	% EDS				Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
	%Zr	%C	%O	%Cl			
M ₁₀₀ -UT/24	16,27	68,33	15,20	0,40	658,35	0,1341	2,37
M ₁₀₀ -UT/18	7,52	68,20	23,96	0,31	774,37	0,0651	2,17
M ₁₀₀ -UT/12	14,66	60,58	24,23	0,53	706,50	0,0855	2,52
M ₁₀₀ -UT/6	9,43	68,59	21,10	0,87	660,99	0,1072	2,39

Tabla 1: Composición elemental y área superficial de cada catalizador.

Las áreas superficiales y tamaño de poro de los catalizadores se determinaron mediante absorción-desorción de N₂ (Tabla 1). La Fig. 5 muestra los patrones de isoterma BET. Se determinó que todos los catalizadores muestran una isoterma similar típica de los materiales microporosos (tipo Ib) según la clasificación de IUPAC y que por su tamaño de poro aprox. de 2 nm se ubican dentro de los sólidos microporosos (Ploskonka *et al.*, 2017; Thommes *et al.*, 2015). En cuanto a los valores de áreas, todos se encuentran rondando los 700-600 m²/g, sin una distinción marcada en cuanto al tiempo de síntesis.

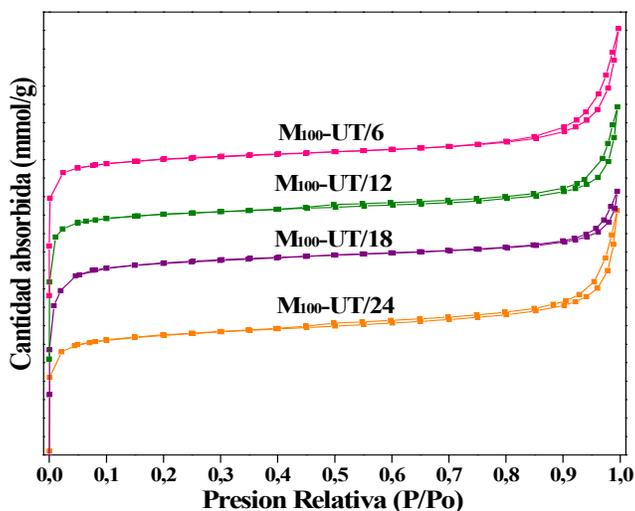


Fig. 5: Isotermas BET de catalizadores sintetizados.

Para evaluar el entorno químico de los átomos, el material UiO-66 se caracterizó por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Como se observa en la Fig. 6, los espectros mostraron C, O y Zr, que fueron consistentes con el análisis EDS. El espectro XPS de alta resolución de C 1s se pueden descomponer en tres contribuciones a 284,4; 285,4 y 287,8 eV. La contribución a 284,4 eV se asigna al carbono adventicio y los enlaces -C-C- y -C=C-. La segunda contribución se deriva de enlaces C-OH, y finalmente la contribución a alta energía de unión a la presencia de carboxilato y grupos carboxílicos. Los espectros de nivel de núcleo de Zr 3d de las muestras presentan el doblete típico de Zr 3d_{5/2} y Zr 3d_{3/2} con valores de energía de enlace a 182,8 eV asignados a Zr⁴⁺. Por último, en los espectros para O1s se pueden observar tres picos centrados en las energías de enlace 534,1, 531,9 y 530,0 eV. Estos picos pueden asignarse a los átomos de oxígeno en los grupos carboxilato (O-C=O), restos Zr-OC y grupos unidos por puentes (η^3 -O-Zr₃), respectivamente (de la Flor *et al.*, 2021; Ding *et al.*, 2021; Xue Zhang *et al.*, 2020). En la Tabla 2 se presentan las contribuciones de cada elemento para cada catalizador, con los respectivos valores de área para cada pico deconvolucionado.

Catalizador	C 1s	Zr 3d	O 1s
M ₁₀₀ -UT/24	284,4 (23)	182,6 (24)	531,9 (83)
	285,4 (53)	184,8 (76)	534,1 (17)
	287,8 (23)	-	-
M ₁₀₀ -UT/18	280,1 (82)	178,1 (56)	525,2 (9)
	284,1 (18)	180,44 (44)	527,1 (91)
M ₁₀₀ -UT/12	281,5 (20)	178,1 (7)	528,2 (43)
	284,7 (59)	182,3 (93)	531,1 (57)
	288,7 (11)	-	-
M ₁₀₀ -UT/6	282,6 (43)	185,7 (80)	531,0 (37)
	286,6 (54)	188,3 (20)	534,7 (63)
	291,1 (3)	-	-

Tabla 2: Valores de energía de unión (en eV) de los diferentes elementos presentes en los catalizadores. Los porcentajes de área se indican entre paréntesis.

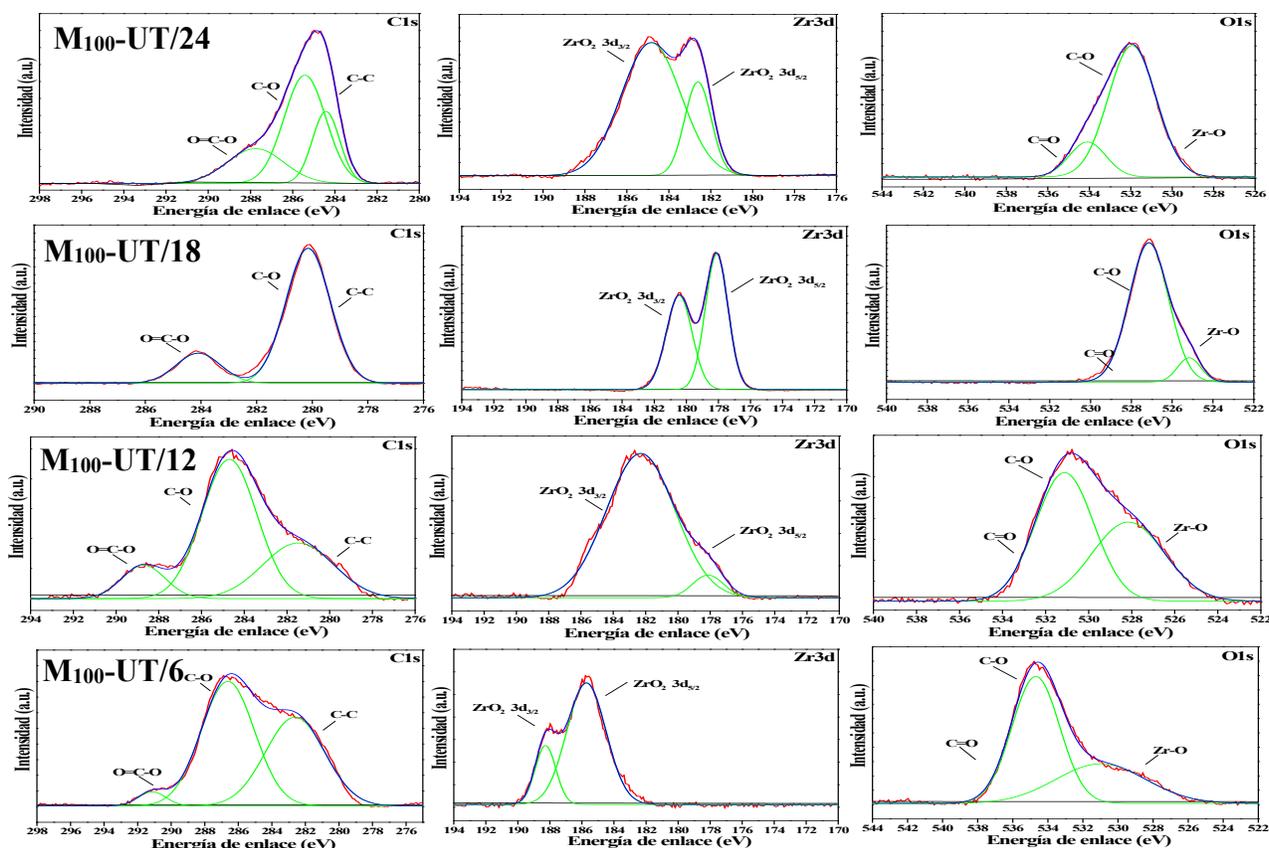


Fig. 6: Espectros XPS de C, Zr y O para cada catalizador.

Evaluación Catalítica

La Tabla 3 Presenta los porcentajes en moles de conversión de ácido levulínico (AL) y rendimiento a levulinato de etilo (LE) y butilo (LB) para cada catalizador, tanto para las reacciones en sistema batch como el sistema a presión (Cirujano *et al.*, 2015; Guo *et al.*, 2019; Popova *et al.*, 2018). En el sistema batch, la diferencia entre los valores de conversión y rendimiento, se debe a la obtención de un subproducto (β -angélica lactona), proveniente de la deshidratación del AL (Al-Shaal *et al.*, 2015; Maheria *et al.*, 2013), también se observa una tendencia de aumento del rendimiento a media que disminuye el tiempo de síntesis del catalizador en la mufla. Esto ocurre para ambos ésteres levulínicos, donde se obtiene el mayor rendimiento con el catalizador M₁₀₀-UT/6. Además, se puede notar una leve disminución en la conversión al éster a media que aumenta el tamaño de la molécula de alcohol. Esto se debe al impedimento estérico que se genera, dificultando el ingreso a los poros del catalizador y la coordinación de los reactivos con los sitios activos, reduciendo el rendimiento catalítico del MOFs. Por último, es de destacar que mediante el uso de reactores a presión, se logran mejorar marcadamente tanto las conversiones como los rendimientos de los materiales, trabajando a una mayor temperatura y disminuyendo el tiempo de reacción de 5 h a 3 h. Se observan que para todos los catalizadores y en ambos alcoholes, los valores de selectividad son de más de 90%, disminuyendo la existencia de productos secundarios. Los MOFs con 24 y 18 h de síntesis presentaron los mayores rendimientos a levulinatos de butilo y etilo respectivamente.

Catalizador	Sistema batch				Sistema a presión			
	Levulinato de Etilo (85 °C; 0,05 g; 1:15; 5 h)		Levulinato de Butilo (100 °C; 0,05 g; 1:15; 5 h)		Levulinato de Etilo (180 °C; 0,05 g; 1:15; 3 h)		Levulinato de Butilo (180 °C; 0,05 g; 1:15; 3 h)	
	% Conv.	% Rend.	% Conv.	% Rend.	% Conv.	% Rend.	% Conv.	% Rend.
M ₁₀₀ -UT/24	22,32	13,58	38,30	9,93	97,14	94,65	92,93	83,23
M ₁₀₀ -UT/18	30,09	16,51	47,39	22,68	97,69	97,69	95,27	72,25
M ₁₀₀ -UT/12	39,24	26,76	36,74	11,96	94,21	94,21	95,45	77,81
M ₁₀₀ -UT/6	69,80	61,81	59,82	43,87	96,99	96,99	91,44	80,59

Tabla 3: Reacciones de esterificación del ácido levulínico.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de UTN-FRC y CONICET.

Conclusiones

Se obtuvieron materiales UiO-66 con buenas propiedades de cristalinidad y porosidad, independientemente del tiempo de síntesis en autoclave. No se observaron, por SEM, cambios muy marcados en la morfología. Los valores de área superficial y volumen de poro son muy similares en todos los materiales, con valores cercanos a las 700 m²/g. Con respecto a la evaluación catalítica, para el caso de los sistemas batch, el MOFs que presentó la mayor actividad y arrojó los mejores valores de rendimiento a producto deseado fue el M₁₀₀-UT/6, sintetizado durante 6hs a 120 °C. Mientras que para el caso de las reacciones a presión, todos los materiales lograron buena selectividad al producto deseado. En cuanto a los dos alcoholes utilizados, se concluyó que cuanto más grande es el tamaño de la molécula (etanol < butanol) menor es la conversión al éster. Esto es principalmente en las reacciones batch, y está asociado a la dificultad de que la molécula llegue al sitio activo para poder reaccionar con el ácido levulínico. Se lograron buenos materiales y resultados catalíticos reduciendo el tiempo de síntesis de 24 a 6 h, el material obtenido no presenta variaciones con respecto a la síntesis original. La obtención de compuestos de levulinato a partir de ácido levulínico, derivado de biomasa, utilizando catalizador ácido MOFs UiO-66 es una vía muy eficiente que permite llevar adelante reacciones eco-compatibles con el medio, con una fácil separación de los productos de interés.

Referencias

- Abánades Lázaro, I., & Forgan, R. S. (2019). Application of zirconium MOFs in drug delivery and biomedicine. *Coordination Chemistry Reviews*, 380, 230–259. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.009>
- Al-Shaal, M. G., Ciptonugroho, W., Holzhäuser, F. J., Mensah, J. B., Hausoul, P. J. C., & Palkovits, R. (2015). Catalytic upgrading of α -angelica lactone to levulinic acid esters under mild conditions over heterogeneous catalysts. *Catalysis Science and Technology*, 5(12), 5168–5173. <https://doi.org/10.1039/c5cy00446b>
- Arrozi, U. S. F., Wijaya, H. W., Patah, A., & Permana, Y. (2015). Efficient acetalization of benzaldehydes using UiO-66 and UiO-67: Substrates accessibility or Lewis acidity of zirconium. *Applied Catalysis A: General*, 506, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.028>
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., & Lillerud, K. P. (2008). Supplemental Cavka. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850–13851.
- Chaffey, D. R., Bere, T., Davies, T. E., Apperley, D. C., Taylor, S. H., & Graham, A. E. (2021). Conversion of levulinic acid to levulinate ester biofuels by heterogeneous catalysts in the presence of acetals and ketals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 293(April), 120219. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120219>
- Cirujano, F. G., Corma, A., & Llabrés I Xamena, F. X. (2015). Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. *Catalysis Today*, 257(Part 2), 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.015>
- de la Flor, D., López-Aguado, C., Paniagua, M., Morales, G., Mariscal, R., & Melero, J. A. (2021). Defective UiO-66(Zr) as an efficient catalyst for the synthesis of bio jet-fuel precursors via aldol condensation of furfural

- and MIBK. *Journal of Catalysis*, 401, 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.07.006>
- Ding, Y., Wei, F., Dong, C., Li, J., Zhang, C., & Han, X. (2021). UiO-66 based electrochemical sensor for simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II). *Inorganic Chemistry Communications*, 131(July), 108785. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108785>
- Guo, T., Qiu, M., & Qi, X. (2019). Selective conversion of biomass-derived levulinic acid to ethyl levulinate catalyzed by metal organic framework (MOF)-supported polyoxometalates. *Applied Catalysis A: General*, 572(September 2018), 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.004>
- Herbst, A., & Janiak, C. (2017). MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals. *CrystEngComm*, 19(29), 4092–4117. <https://doi.org/10.1039/c6ce01782g>
- James, S. L. (2003). Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 32(5), 276–288. <https://doi.org/10.1039/b200393g>
- Jiao, L., Wang, Y., Jiang, H. L., & Xu, Q. (2018). Metal–Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications. *Advanced Materials*, 30(37), 1–23. <https://doi.org/10.1002/adma.201703663>
- Kandiah, M., Usseglio, S., Svelle, S., Olsbye, U., Lillerud, K. P., & Tilset, M. (2010). Post-synthetic modification of the metal-organic framework compound UiO-66. *Journal of Materials Chemistry*, 20(44), 9848–9851. <https://doi.org/10.1039/c0jm02416c>
- Li, H., Chu, H., Ma, X., Wang, G., Liu, F., Guo, M., Lu, W., Zhou, S., & Yu, M. (2021). Efficient heterogeneous acid synthesis and stability enhancement of UiO-66 impregnated with ammonium sulfate for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 408(September 2020), 127277. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127277>
- Lillerud, K. P., Cavka, J. H., Lamberti, C., Guillou, N., Bordiga, S., Jakobsen, S., & Olsbye, U. (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
- Lin, K. Y. A., Liu, Y. T., & Chen, S. Y. (2016). Adsorption of fluoride to UiO-66-NH₂ in water: Stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 461, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.08.061>
- Lozano, L. A., Iglesias, C. M., Faroldi, B. M. C., Ulla, M. A., & Zamaro, J. M. (2018). Efficient solvothermal synthesis of highly porous UiO-66 nanocrystals in dimethylformamide-free media. *Journal of Materials Science*. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1658-5>
- Maheria, K. C., Kozinski, J., & Dalai, A. (2013). Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over various acidic zeolites. *Catalysis Letters*, 143(11), 1220–1225. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1041-3>
- Phatake, V. V., Mishra, A. A., & Bhanage, B. M. (2020). UiO-66 as an efficient catalyst for N-formylation of amines with CO₂ and dimethylamine borane as a reducing agent. *Inorganica Chimica Acta*, 501(October 2019), 119274. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119274>
- Ploskonka, A. M., Marzen, S. E., & DeCoste, J. B. (2017). Facile Synthesis and Direct Activation of Zirconium Based Metal-Organic Frameworks from Acetone. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(6),

1478–1484. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04361>

- Popova, M., Shestakova, P., Lazarova, H., Dimitrov, M., Kovacheva, D., Szegedi, A., Mali, G., Dasireddy, V., Likozar, B., Wilde, N., & Gläser, R. (2018). Efficient solid acid catalysts based on sulfated tin oxides for liquid phase esterification of levulinic acid with ethanol. *Applied Catalysis A: General*, *560*(April), 119–131. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.041>
- Rimoldi, M., Howarth, A. J., Destefano, M. R., Lin, L., Goswami, S., Li, P., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2017). Catalytic Zirconium/Hafnium-Based Metal-Organic Frameworks. *ACS Catalysis*, *7*(2), 997–1014. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02923>
- Sheldon, R. A. (2016). Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *422*, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.013>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *87*(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Wei, R., Fan, J., Qu, X., Gao, L., Wu, Y., Zhang, Z., Hu, F., & Xiao, G. (2020). Tuning the Catalytic Activity of UiO-66 via Modulated Synthesis: Esterification of Levulinic Acid as a Test Reaction. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *2020*(10), 833–840. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000031>
- Wu, H., Chua, Y. S., Krungleviciute, V., Tyagi, M., Chen, P., Yildirim, T., & Zhou, W. (2013). Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(28), 10525–10532. <https://doi.org/10.1021/ja404514r>
- Wu, H., Yildirim, T., & Zhou, W. (2013). Exceptional mechanical stability of highly porous zirconium metal-organic framework UiO-66 and its important implications. *Journal of Physical Chemistry Letters*, *4*(6), 925–930. <https://doi.org/10.1021/jz4002345>
- Yu, L. Q., Su, F. H., Ma, M. Y., & Lv, Y. K. (2019). Metal-organic frameworks for the sorption of acetone and isopropanol in exhaled breath of diabetics prior to quantitation by gas chromatography. *Microchimica Acta*, *186*(8), 1–6. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3713-1>
- Zhang, Xiaodong, Shi, X., Chen, J., Yang, Y., & Lu, G. (2019). The preparation of defective UiO-66 metal organic framework using MOF-5 as structural modifier with high sorption capacity for gaseous toluene. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(5), 103405. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103405>
- Zhang, Xue, Qiao, J., Liu, C., Wang, F., Jiang, Y., Cui, P., Wang, Q., Wang, Z., Wu, L., & Liu, J. (2020). A MOF-derived ZrO₂/C nanocomposite for efficient electromagnetic wave absorption. *Inorganic Chemistry Frontiers*, *7*(2), 385–393. <https://doi.org/10.1039/c9qi01259a>