

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
INSTITUTO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)

Valorización de productos de la biomasa mediante el empleo de catalizadores híbridos metal-orgánicos estructurados (MOFs) de circonio y hafnio

MÁSTER UNIVERSITARIO EN QUÍMICA SOSTENIBLE
TRABAJO FIN DE MÁSTER

PRESENTADO POR:

José María Guarinos Mediavilla

DIRIGIDO POR:

Francesc X. Llabrés i Xamena

Anastasia Rapeyko

Jesús Mengual Cuquerella



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecerle a mis tutores, Xecs y Nastia, todo el esfuerzo y dedicación que han invertido en la realización de este trabajo, así como el conocimiento que me han sabido transmitir durante mi estancia en el grupo.

También quería dedicarle este trabajo a mis compañeros de máster, conocerlos ha sido uno de los mejores recuerdos que me llevaré de esta etapa en Valencia. A mis compañeros de laboratorio Carmen, Javi y Ferrán por todas las horas que hemos pasado juntos, y los buenos momentos que hemos tenido en el laboratorio. A mis padres, a mi novia y a todos mis amigos y conocidos, por todo el apoyo y motivación que me habéis dado durante este tiempo.

Por último, me gustaría agradecerle al aula-CEMEX la aportación económica prestada para la realización de este trabajo, que me ha supuesto una gran ayuda durante mi estancia en Valencia.

Abreviaturas y símbolos

AE	Análisis elemental
AL	Ácido levulínico
BDC	Ácido tereftálico
BTC	Ácido trimésico
DMF	N,N-dimetilformamida
DRX	Difracción de rayos X
FID	“Flame ionization detector”
GC	“Gas chromatography”
GVL	γ -valerolactona
HKUST	“Hong Kong university of Science and Technology”
HMF	Hidroximetil furfural
ICP	Plasma de acoplamiento inductivo
MIL	“Materiaux Institut Lavoisier”
MOF	“Metal Organic Framework”
MPV	“Meerwein-Pondorg-Verley”
MS	“Mass spectrometry”
RMN	Resonancia magnética nuclear
SBU	“Secondary built unit”
TGA	Termogravimetric analysis
THF	Tetrahidrofurano
UiO	“University of Oslo”
ZIF	“Zeolite Imidazol framework”

Índice

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Química sostenible	1
1.2.	Empleo de la biomasa	3
1.2.1.	La biomasa como materia prima en la industria.....	3
1.2.2.	El ácido levulínico como molécula plataforma para la obtención de γ -valerolactona.....	5
1.3.	Materiales metal-orgánicos estructurados (MOFs)	8
1.3.1.	¿Qué es un MOF?	8
1.3.2.	Síntesis y características de los MOFs	11
1.3.3.	Aplicación de los MOFs como catalizadores heterogéneos	13
1.3.4.	MOFs utilizados durante el trabajo.....	15
2.	OBJETIVOS	20
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	21
3.1.	Síntesis de los catalizadores	21
3.2.	Técnicas de caracterización.....	22
3.2.1.	Difracción de Rayos X (DRX)	23
3.2.2.	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	23
3.2.3.	Análisis Elemental (AE).....	24
3.2.4.	Espectroscopía de emisión óptica ICP (Inductively Coupled Plasma).....	24
3.2.5.	Cromatografía de gases	25
3.3.	Estudio catalítico	26
3.3.1.	Reacción de esterificación del ácido levulínico a n-butil levulinato	26
3.3.2.	Reacción de Meerwein-Pondorf-Verley del n-butil levulinato para la síntesis de γ -valerolactona.....	26
3.3.3.	Proceso one-pot en dos etapas para la obtención de γ -valerolactona	27
3.3.4.	Reacción Meerwein-Pondorf-Verley del ácido levulínico para obtener γ -valerolactona.....	27

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
4.1.	Caracterización de los materiales catalíticos	28
4.2.	Resultados del estudio catalítico.....	32
4.2.1.	Etapa I: Esterificación del ácido levulínico para formar n-butil levulinato.....	35
4.2.2.	Etapa II: Reacción Meerwein-Pondorf-Verley del n-butil levulinato puro para obtener γ -valerolactona.....	40
4.2.3.	Proceso one-pot en dos etapas para la obtención de γ -valerolactona	44
4.2.4.	Reaccion Meerwein-Pondorf-Verley del ácido levulínico para obtener γ -valerolactona.....	49
4.2.5.	Estudio del reuso y la estabilidad del catalizador	52
5.	CONCLUSIONES	55
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Química sostenible

Históricamente la industria química se ha caracterizado por generar gran cantidad de residuos tóxicos que en muchas ocasiones no se han sabido gestionar correctamente y han acabado provocando desastres medioambientales o han repercutido negativamente en la salud humana. Por este motivo, durante los últimos cincuenta años se han estado implantando legislaciones medioambientales cada vez más restrictivas sobre la generación y la gestión de residuos peligrosos que han obligado al sector industrial a estar en constante transformación. En este contexto tiene un papel clave la química sostenible, que tiene como objetivo el desarrollo de procesos químicos más limpios y la sustitución de los procesos contaminantes actuales por otros más respetuosos con la naturaleza.

El término *Química verde* o *Química sostenible* fue definido y desarrollado por Paul Anastas durante los años noventa, como un nuevo enfoque de la química hacia la protección medioambiental y la transformación de los procesos industriales para reducir el uso y la formación de compuestos tóxicos [1]. La Química Sostenible no se trata de una rama en sí de la química como puede ser la química analítica o la química orgánica, sino que se podría definir como una filosofía química orientada al desarrollo de tecnologías capaces de sustituir procesos contaminantes que son usados actualmente en la industria por otros que no lo sean o que lo sean en menor medida y obtener así productos de interés industrial de una manera más amigable con el medioambiente [1-4]. Las bases e ideas principales de la Química Verde quedan recogidas en los que se conocen como los *Doce principios de la Química Verde* [2], que pueden resumirse en:

- 1. Prevención:** Evitar la generación de residuos que tengan que ser tratados.
- 2. Economía atómica:** Diseñar una metodología que optimice la utilización de todas las materias primas en la formación del producto deseado.
- 3. Métodos de síntesis más seguros:** Usar metodologías que eviten el uso o generación de sustancias nocivas para la salud y el medioambiente.
- 4. Minimizar la formación de productos tóxicos:** Obtener productos que no sean nocivos y sean seguros.

5. **Reducir el uso de sustancias auxiliares:** Intentar evitar la utilización de sustancias que no sean imprescindibles, como por ejemplo disolventes, y en el caso de utilizarse intentar que sean inocuos.
6. **Minimizar los consumos energéticos:** Intentar implantar metodologías que disminuyan todo lo posible el consumo de energía, como por ejemplo disminuyendo la temperatura o trabajando a bajas presiones.
7. **Utilización de materias primas renovables** Intentar cambiar el origen de las materias primas utilizadas hacia fuentes que sean renovables.
8. **Evitar derivados:** Intentar disminuir el uso de reactivos adicionales u otros compuestos durante el proceso.
9. **Potenciar la catálisis:** Utilizar catalizadores en lugar de reactivos estequiométricos siempre que sea posible.
10. **Biodegradabilidad:** Obtener productos que sean biodegradables y no contaminen tras su uso.
11. **Monitorización en tiempo real:** Desarrollar metodologías analíticas que sean capaces de llevar a cabo una monitorización del sistema en tiempo real para detectar compuestos tóxicos en el momento en el que sean generados.
12. **Prevención de accidentes:** Desarrollar procesos que sean más seguros y disminuyan el riesgo de explosiones, incendios o contaminación accidental.

Un aspecto interesante de la Química Sostenible es su repercusión directa sobre la economía de las empresas, ya que supone un ahorro económico y una disminución en los costes de producción. Implementar los principios de la Química Sostenible supone una reducción de los consumos energéticos, un ahorro en costes de materias primas, permite reducir o eliminar el tratamiento y la gestión de residuos y también evitar el pago de multas debido a la legislación actual. Esto hace que en la actualidad muchas compañías estén interesadas en implantar los cambios propuestos por la Química Sostenible, ya que por un lado les aporta una ventaja de producción en el mercado, y por otro, mejora la imagen que el consumidor tiene de la empresa.

Aunque hoy en día la aplicación industrial de la Química Sostenible y la transformación del sector químico todavía están en sus inicios, existen ejemplos de procesos productivos que han sido sustituidos por otros más amigables con el medio ambiente. Algunos ejemplos pueden ser el nuevo proceso para la síntesis del ibuprofeno, la producción de plásticos biodegradables o el uso de fluidos supercríticos para la extracción de la cafeína.

1.2. Empleo de la biomasa

1.2.1. La biomasa como materia prima en la industria

En la actualidad es bien conocido que el petróleo es un recurso limitado y algún día se agotará. Esto, sumado a la necesidad medioambiental de utilizar fuentes de energía más sostenibles y materias primas que sean renovables ha impulsado el interés por obtener combustibles y productos químicos a partir de derivados de la biomasa. Por ello, la industria química actual está sufriendo numerosos cambios, orientados a sustituir las materias primas fósiles tradicionalmente empleadas, por recursos renovables que contribuyan a disminuir las emisiones globales de gases de efecto invernadero y reducir la huella de carbono. Uno de los recursos renovables con mayor proyección de futuro es la biomasa.

La biomasa es todo el conjunto de materia orgánica de origen biológico o antropogénico que es utilizada como materia de partida para la obtención de energía y productos de interés industrial, exceptuando la materia orgánica de origen fósil utilizada en la petroquímica [5-8]. La definición actual de biomasa abarca toda la materia orgánica producida a partir de plantas y animales como pueden ser troncos, hojas, ramas, cáscaras y huesos, excrementos de animales o podas, pero, además, también incluye residuos y desechos orgánicos de origen humano como por ejemplo residuos urbanos o subproductos de la industria (industria papelera, alimentaria o de la madera) [5]. Otras fuentes de biomasa son los llamados *cultivos energéticos* [6], como el maíz, la remolacha o la caña de azúcar, que son destinados únicamente a la producción de biomasa con fines energéticos, o la biomasa marina, donde puede destacarse la *tecnología de microalgas* [8,9].

Atendiendo a como está constituida, el componente principal y más abundante de la biomasa es el material lignocelulósico, que a su vez está compuesto principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. [6-8,10,11]. La celulosa es un polímero formado por moléculas de glucosa [10], mientras que la hemicelulosa está compuesta por azúcares de 5 (xilosa y arabinosa) y 6 (glucosa, manosa, galactosa) carbonos. La lignina por su parte es un biopolímero con una estructura compleja, amorfo, formado por fenoles sustituidos. Dependiendo del tipo de biomasa y de la fuente de la que la obtengamos la composición de esta puede variar en gran medida [7].

Una de las aplicaciones más comunes que tiene la biomasa es su utilización como fuente de energía, ya sea mediante su transformación en biocombustibles, mediante procesos de gasificación para obtener syn-gas o mediante su combustión directa siempre que sea posible [7,8]. No obstante, en los últimos tiempos está cobrando importancia lo que se conoce como *valorización de la biomasa*, que consiste en su uso como materia prima para obtener productos químicos de un alto valor en la industria [13,14].

Tanto la producción de biocombustibles como la obtención de compuestos de interés tienen una primera etapa común que consiste en la ruptura de las cadenas de polisacáridos en sus azúcares simples. Se trata de un proceso crucial en el cual se consigue descomponer y solubilizar el material lignocelulósico. Esto normalmente es realizado mediante procesos de digestión ácida o digestión enzimática, aunque también se han estudiado otros métodos como ultrasonidos, microondas, utilización de líquidos iónicos o métodos biológicos [11]. Como resultado, se obtienen azúcares simples (principalmente xilosa y glucosa) que mediante procesos de fermentación se transforman en bioetanol, utilizado como biocombustible [5,7]. El biodiesel por su parte se obtiene a partir de aceites vegetales o grasas animales, [12].

Si estos azúcares se someten a procesos de tratamiento térmico, de hidrólisis o catalíticos pueden obtenerse una gran cantidad de compuestos orgánicos de interés. Estos compuestos, conocidos como *moléculas plataforma* (Figura 1.1), fueron identificados en 2004 por el Departamento de Energía de EE.UU. [14,15] y son utilizados como materia de partida para la obtención de numerosos productos de uso industrial, como por ejemplo disolventes, aditivos para combustibles, perfumes, pinturas o polímeros. Algunas de las moléculas plataforma más importantes en este momento son el furfural, el 5-hidroximetil furfural, el ácido succínico, el ácido 3-hidroxipropioico, el ácido láctico, el ácido levulínico y el etanol, entre otros. [16].

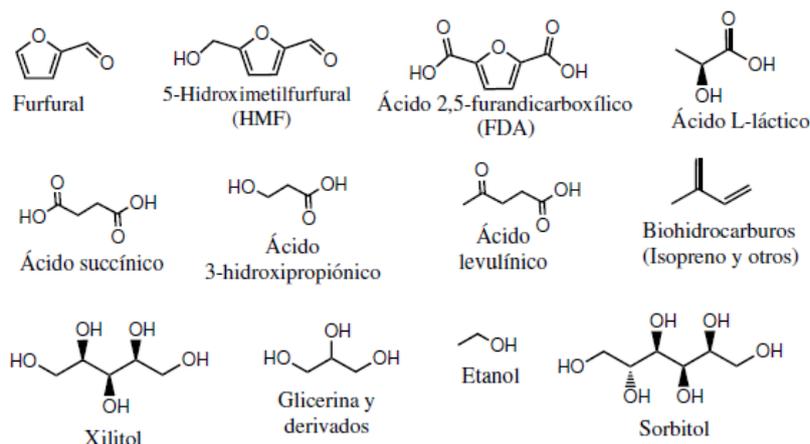


Figura 1.1. Estructura química de las principales moléculas plataforma [17].

La valorización de la biomasa es una de las líneas de investigación que mayor interés tienen en la actualidad. Aunque se prevé que en el futuro gran parte de estos procesos llegarán a implantarse industrialmente, hoy en día su aplicación no es nada fácil. Una de las estrategias que se está siguiendo para mejorar estos procesos de valorización es el desarrollo de reacciones en cascada que disminuyan el número de etapas de reacción y eviten la purificación de productos intermedios mediante el uso de procesos en *one pot*. Para ello, la catálisis heterogénea es una herramienta fundamental, ya que permite reutilizar el catalizador de manera sencilla y diseñar materiales con centros activos de diferente naturaleza (catalizador multifuncional). En base a esto, se ha estudiado el uso de materiales muy diversos como catalizadores metálicos, zeolitas, heteropoliácidos o MOFs capaces de reemplazar a los catalizadores homogéneos tradicionalmente usados [18].

1.2.2. El ácido levulínico como molécula plataforma para la obtención de γ -valerolactona

El *ácido levulínico* (en adelante AL), de nombre químico ácido 4-oxopentanoico o ácido β -acetil propinoico, es considerada como una de las moléculas plataforma clave para el futuro desarrollo sostenible. Aunque puede obtenerse por vía petroquímica, lo más interesante desde la visión de la química sostenible es su obtención a partir de la biomasa. A partir de la celulosa se obtiene partiendo del hidroximetil furfural (HMF), que a su vez es conseguido mediante un proceso de deshidratación de los azúcares simples de 6 carbonos que componen la celulosa (Figura 1.2.). El ácido levulínico también puede formarse partiendo de la hemicelulosa, a través de la formación de furfural [19-21].

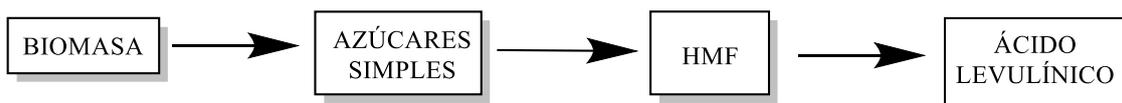


Figura 1.2. Esquema de la obtención de ácido levulínico a partir de la biomasa mediante la formación de hidroximetil furfural por un proceso de deshidratación.

El AL es soluble en agua y algunos disolventes orgánicos y se trata de una molécula muy reactiva, por lo que es ideal como intermedio para la producción de otros compuestos de gran aplicación entre los que se puede destacar el 2-metil tetrahidrofurano utilizado como disolvente, el Nylon 6,6 utilizado como polímero, algunos esteres como el etil levulinato, o la γ -valerolactona (en adelante GVL) [20,21].

La GVL (5-metiloxolan-2-ona) es uno de los compuestos derivados de la biomasa con una mayor cantidad de aplicaciones. Se trata de una molécula estable, presenta una baja toxicidad y su almacenamiento resulta seguro y sencillo, por lo que se trata de una materia prima renovable con grandes posibilidades para su aplicación industrial. Se puede utilizar como aditivo de combustibles para conseguir producir combustibles más limpios, como disolvente o como agente biocida. Además, en química fina se utiliza para obtener otros compuestos muy utilizados como por ejemplo el ácido adípico o el ácido valérico[22-24].

Se han estudiado diferentes rutas para la obtención de GVL, la mayoría de ellas partiendo del AL o derivados de éste como molécula plataforma. Una de las rutas más estudiadas consiste en la reducción del AL a ácido γ -hidroxivalérico utilizando H_2 como agente reductor y metales nobles como catalizadores, seguido de un proceso de ciclación y deshidratación que dan lugar a la GVL (Figura 1.3). Otra ruta existente se lleva a cabo mediante una primera etapa de deshidratación para formar angélica lactona utilizando catalizadores ácidos, seguida de una hidrogenación del doble enlace C-C presente en la molécula (Figura 1.3.) [22-24].

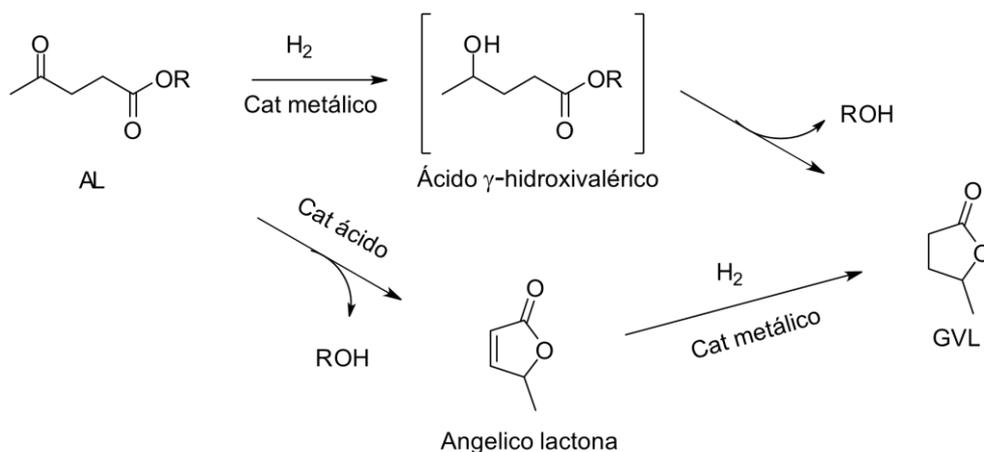


Figura 1.3. Distintas rutas para la obtención de γ -valerolactona.

Aunque se llegan a obtener buenos resultados, ambas rutas presentan importantes limitaciones. Por un lado, utilizar metales nobles encarece el proceso y además, requiere de una alimentación con un contenido de agua muy bajo para evitar la desactivación del catalizador. Por su parte, la segunda ruta posible requiere operar a temperaturas altas y utilizar catalizadores ácidos muy estables.

Debido a esto, en los últimos años se han propuesto otras vías alternativas capaces de obtener GVL sin presentar estas limitaciones. Una de las rutas más prometedoras se basa en la reducción del doble enlace del grupo cetona presente en el AL mediante una reacción *Meerwein-Pondorf-Verley* (en adelante MPV) en la cual se produce la transferencia de hidrogeno a partir de un alcohol secundario (Figura 1.4).

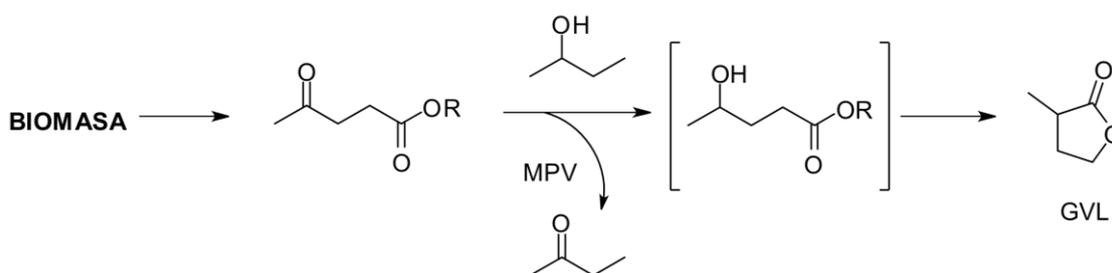


Figura 1.4. Esquema para la obtención de γ -valerolactona a partir de la biomasa mediante una reducción Meerwein-Pondorf-Verley.

Uno de los catalizadores más estudiados inicialmente para las reacciones MPV ha sido el óxido de zirconio (ZrO_2). Algunas limitaciones de este catalizador son su baja actividad, que conlleva trabajar con altas cargas de catalizador, el gran exceso de alcohol necesario y la dificultad para realizar la reacción MPV directamente a partir del AL que hace necesaria una etapa previa de esterificación para obtener ésteres derivados de este. Otra opción estudiada es el uso de catalizadores Ni Raney, aunque han quedado descartados debido a la dificultad para su separación y reutilización, y el consecuente riesgo para la salud que se genera.

No obstante, es necesario buscar otros catalizadores que presenten mayor actividad, que sean fácilmente reutilizables y seguros. Actualmente, los materiales que están siendo estudiados como catalizadores efectivos para la reacción MPV son zeolitas que han sido modificadas como por ejemplo la zeolita Zr-Beta [25] y algunos materiales tipo MOFs basados en zirconio. Resultados obtenidos en los últimos años muestran que se tratan de materiales con una mayor actividad como catalizador para esta reacción, por lo que permiten reducir la cantidad de catalizador y el exceso de alcohol utilizados. Además, permiten trabajar en procesos más simples que sean capaces de obtener GVL partiendo directamente del AL.

Dentro de estos catalizadores se pueden destacar los materiales tipo MOFs basados en Zr. En este grupo se ha visto que utilizando algunos de estos materiales y un alcohol secundario (como isopropanol, isobutanol o 2-butanol) puede tener lugar una reducción MPV de transferencia de hidrógeno entre el alcohol secundario y el grupo carbonilo presente en la molécula. No obstante, otros trabajos [26] también demuestran la capacidad de estos materiales para llevar a cabo esta reacción.

1.3. Materiales metal-orgánicos estructurados (MOFs)

1.3.1. ¿Qué es un MOF?

Los MOFs son una subfamilia de materiales pertenecientes a los *polímeros de coordinación* que durante las dos últimas décadas han suscitado un enorme interés dentro de ámbitos como la ciencia de los materiales y la catálisis [27-33]. Fueron definidos por primera vez por Omar Yaghi [27] durante los años noventa y se tratan de unos materiales sólidos híbridos metal-orgánicos, caracterizados por su gran porosidad y cristalinidad. Su

estructura está compuesta por nodos de iones metálicos (u oxoagregados metálicos) coordinados mediante moléculas orgánicas que actúan como espaciadores de la estructura. Como resultado se obtienen sólidos altamente cristalinos y con un tamaño de poro preciso [28]. Dependiendo de las unidades de construcción que escojamos podemos obtener materiales con una estructura cristalina específica, una topología determinada y un sistema de cavidades mono- bi- o tri- direccional. Un ejemplo muy típico es el MOF-5, una de las primeras redes metal-orgánicas estudiadas, compuesta por un nodo inorgánico tetraédrico de Zn_4O unido a una molécula orgánica bidentada de tereftalato (Figura 1.5).

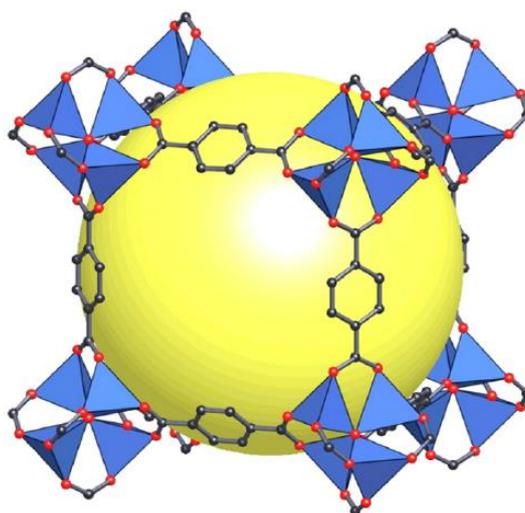


Figura 1.5. Representación de la estructura del MOF-5, que se encuentra formado por nodos de Zn_4O unidos mediante ácido tereftálico [31].

La parte inorgánica metálica es conocida como unidad de construcción secundaria, en inglés *secondary build unit* (en adelante SBU), y puede estar compuesta por una gran variedad de metales que engloban desde el grupo de los alcalino-térreos hasta los metales de transición, los metales del bloque p y las tierras raras [28]. Aunque lo más normal suele ser encontrar la SBU en forma de oxoagregados metálicos, también existen materiales en los cuales su SBU se forma con iones metálicos discretos, como es el caso de los ZIFs (*Zeolitic imidazolate framewok*) [32] formados por cationes metálicos divalentes y ligandos derivados del imidazol. El oxoagregado metálico que forma la SBU puede presentar diferentes geometrías de coordinación con el ligando orgánico, lo que puede dar lugar a un material con una estructura diferente.(Figura 1.6.) [30].

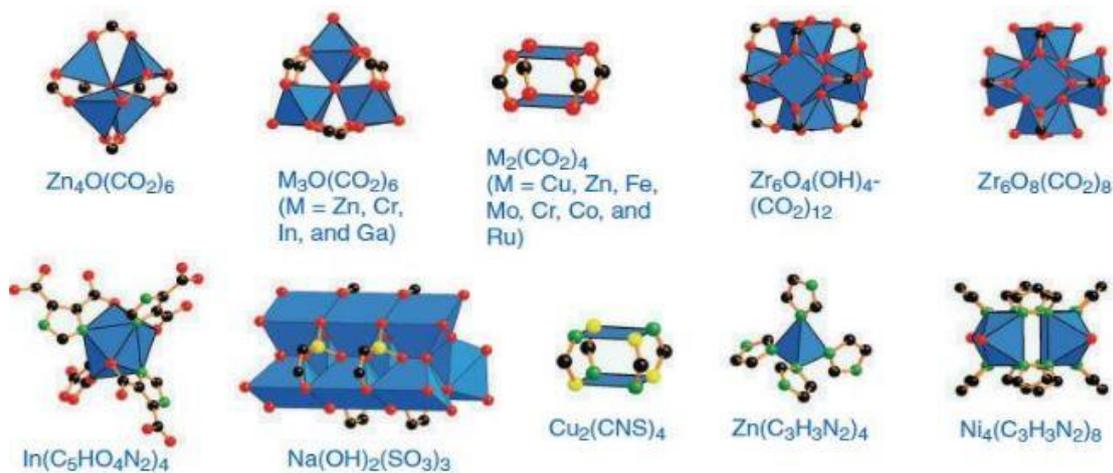


Figura 1.6. Ejemplo de algunas SBU que forman diferentes MOFs [30].

El espaciador orgánico debe ser una molécula multidentada, que sea capaz de generar enlaces de coordinación con varios nodos metálicos para poder formar así una red metal-ligando. Además, suele tratarse de una molécula rígida, normalmente un compuesto aromático conjugado, como por ejemplo policarboxilatos aromáticos, imidazolatos, pirimidinas, etc (Figura 1.7.).

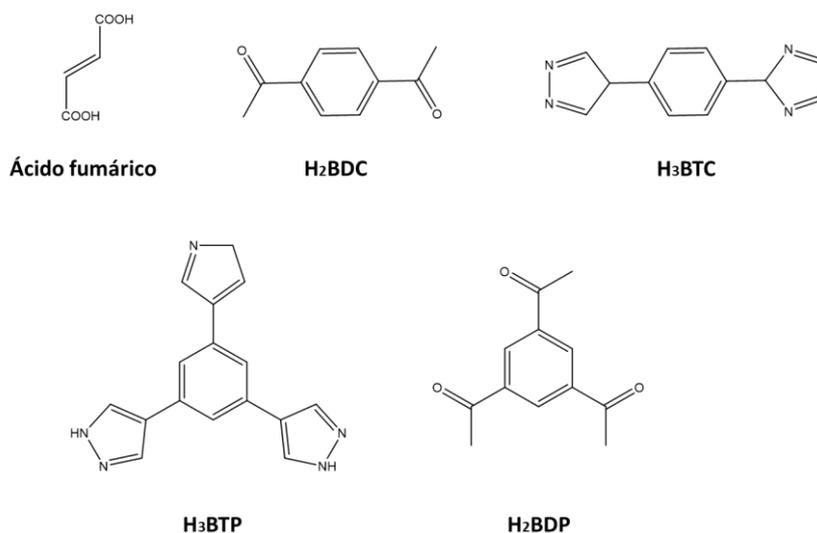


Figura 1.7. Distintos espaciadores orgánicos utilizados para la formación de MOFs.

Al poder combinar una gran variedad de moléculas espaciadoras con tan alta cantidad de unidades metálicas el número de estructuras que pueden formarse se hace prácticamente infinito. Hasta el momento se han conseguido sintetizar más de 70.000 estructuras diferentes, que suelen nombrarse según las siglas del centro de investigación o el grupo que las desarrolla. Por ejemplo, los materiales nombrados como MIL son los que han sido desarrollados por el “*Matériaux Institut Lavoisier*”, los HKUST por la “*Hong Kong University of Science and Technology*” y los nombrados como UiO por la “*University of Oslo*”.

1.3.2. Síntesis y características de los MOFs

Existen numerosos métodos de síntesis de los MOFs siendo el método solvotermal el más empleado [33,34]. Este método consiste en llevar a cabo una reacción entre un precursor metálico y un ligando orgánico disueltos en un disolvente, a una determinada temperatura y en un dispositivo de presión autogenerada denominado autoclave. La síntesis sucede por auto-ensamblaje de los dos componentes de la red, mediante la formación de enlaces de coordinación entre ambos. Los disolventes más utilizados como medios de síntesis son agua, dimetilformamida (DMF) y tetrahidrofurano (THF). También es muy común utilizar ligandos monodentados (normalmente ácido fórmico o acético) que coordinan con la SBU y generan una estructura diferente del material. Actúan como compuestos auxiliares moduladores de la estructura que consiguen generar defectos intencionados dentro de ella. Además, existen otros métodos de síntesis no tan habituales, pero también muy utilizados como son la síntesis por difusión de vapor, por microondas, por ultrasonidos o mecanoquímica [34].

Los MOFs son sólidos altamente cristalinos y que cuentan con un sistema de poros bien definido. Por ello, estos materiales pueden actuar como tamices moleculares capaces de seleccionar unas moléculas frente a otras para atravesar sus poros y pueden ser utilizados en la separación de gases [35]. Un aspecto interesante de los MOFs es su elevada área específica, los grandes volúmenes de poro y el elevado grado de porosidad interna que puede llegar a conseguirse en ellos [31]. Un ejemplo puede ser el NU-110 que cuenta con un área de 7140 m²/g y un volumen de poro de 4.40 cm³/g [36]. En base a estas propiedades, los MOFs están siendo estudiados como una alternativa para el almacenamiento de gases como el hidrogeno [37].

Los MOFs son por tanto materiales muy versátiles que permiten una gran cantidad de modificaciones, por ejemplo, seleccionando el ligando orgánico adecuado se puede influir en la estructura del material, el tamaño de poro o sus propiedades [38]. Además, presentan la capacidad de formar diferentes tipos de estructuras durante la síntesis dependiendo de cómo suceda la unión entre la SBU y el ligando. Esto es lo que se conoce como polimorfismo de la estructura. El tipo de estructura obtenida dependerá entre otras cosas del precursor metálico utilizado, del precursor orgánico, del disolvente, la temperatura o la presión de la síntesis, el pH o el tiempo de reacción. Asimismo, algunos MOFs, como por ejemplo el MIL-53, cuentan con una estructura flexible [39] que es capaz de expandirse y contraerse dependiendo de las condiciones a las que sea sometido.

A esta gran variabilidad se une la posibilidad de realizar modificaciones de los materiales una vez ya se han formado (*Modificación post-síntesis*) para que adquieran unas características distintas a las iniciales [30]. Esto nos permite crear MOFs con propiedades “a la carta” según la aplicación que se le vaya a dar al material. Las modificaciones pueden llevarse a cabo tanto en el ligando espaciador como en el nodo inorgánico. El ligando espaciador puede ser modificado, bien sea anclando sobre él distintos grupos funcionales o intercambiando el ligando inicial por otro distinto (*Intercambio post-síntesis*). Un ejemplo puede ser la funcionalización de los ligandos del UiO-66-NH₂. En este material los grupos NH₂ no están unidos directamente al metal, por lo que pueden ser modificados post-síntesis y convertirlos en diferentes grupos funcionales tales como amidas, ureas, etc [40]. La SBU puede ser modificada bien sea por un proceso de *transmetalación* en el que se realiza un intercambio del metal presente en el nodo por otro distinto, o bien sea anclando grupos activos sobre el metal (Figura 1.8.). Un ejemplo relevante para este trabajo es la modificación del MOF-808 anclando grupos SO₄⁻ sobre la SBU del material [41].

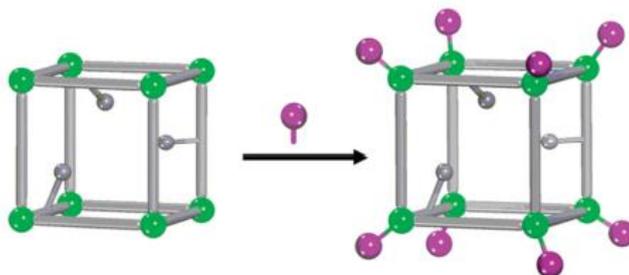


Figura 1.8. Anclaje de grupos funcionales sobre la SBU del MOF-808- En verde la SBU del MOF-808, en morado los grupos sulfato y en gris el ligando espaciador de estructura.

1.3.3. Aplicación de los MOFs como catalizadores heterogéneos

Uno de los campos donde los MOFs tienen gran interés es en catálisis heterogénea [42-45]. Al igual que las zeolitas, se tratan de sólidos porosos con una estructura cristalina definida que presentan propiedades catalíticas y además pueden actuar como tamiz molecular y presentar propiedades de selectividad de forma. Una ventaja de utilizar MOFs en catálisis es la inmensa cantidad de estructuras con muy diferentes características que pueden seleccionarse como candidatas a catalizador. Además, se tratan de sólidos con una estructura adaptable, que tienen mucha facilidad para modificar su entorno químico, funcionalizar su estructura y realizar modificaciones en ella. Por otra parte, también es posible utilizar moléculas quirales como ligando para dar lugar a MOFs que presenten quiralidad [46] y tengan aplicación en catálisis asimétrica.

Al estudiar los posibles centros activos de los MOFs se observan tres posibilidades (Figura 1.9.); (a) que los centros estén situados sobre la SBU inorgánica (b) que sea el espaciador orgánico el que actúe como centro activo, o (c) que sean moléculas o nanopartículas metálicas introducidas en los poros las que intervengan en la reacción [42-45].

Los centros activos en la SBU son generados gracias a la formación de insaturaciones coordinativas en los centros metálicos. En ocasiones, estas insaturaciones se consiguen durante la síntesis debido a interacciones del metal con el disolvente que actúa como un ligando lábil. Pero en otras ocasiones es necesario generar las insaturaciones de manera intencionada introduciendo determinadas moléculas, como ácido fórmico o acético, para que actúen como ligandos monodentados lábiles fácilmente eliminables. Finalmente, la insaturación coordinativa de los centros metálicos puede generarse debido a “errores” durante las fases de autoensamblaje del material, que dan lugar a defectos de ligando distribuidos de forma mas o menos aleatoria en la red. También se pueden formar nuevos centros anclando sobre estas insaturaciones de la SBU algunas especies activas capaces de desplazar al ligando lábil que está coordinado al metal.

En el espaciador orgánico, la actividad catalítica normalmente está situada sobre grupos de la molécula que se encuentran libres y no intervienen en la formación de la estructura. Además, al tratarse de una molécula orgánica también existe la posibilidad de modificar su estructura para añadir nuevos grupos funcionales catalíticamente activos.

Respecto a la catálisis en el poro, se han descrito numerosos estudios para encapsular moléculas activas o nanopartículas metálicas, comúnmente de Pd o Pt, de manera que queden dispersas y retenidas en su interior [47].

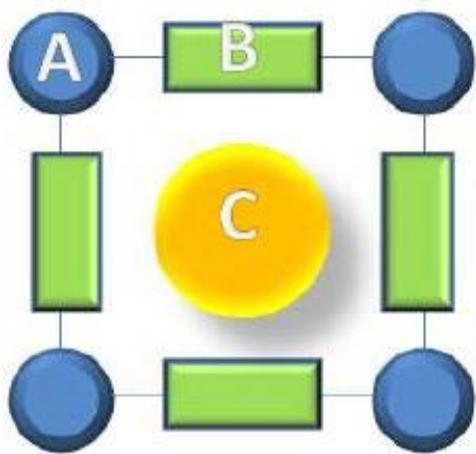


Figura 1.9. Posibles centros catalíticos en un MOF. (a) SBU metálica como centro activo, (b) catálisis en el ligando orgánico, y (c) catálisis en los poros. [28].

Debido a estas amplias posibilidades para la catálisis, es factible diseñar MOFs que actúen como catalizadores multifuncionales y que pueden ser aplicados en catálisis cooperativa o en catálisis multietapa. De hecho, con catalizadores tipo MOFs pueden realizarse procesos en *one pot* donde se llevan a cabo varias etapas de reacción utilizando el mismo recipiente y el mismo catalizador sin necesidad de introducir una etapa intermedia de separación y purificación.

Aun así, los MOFs también presentan una serie de limitaciones importantes a la hora de tener en cuenta su aplicabilidad. Una de ellas es que presentan una estabilidad térmica limitada al compararla con la alta estabilidad térmica de las zeolitas y otros catalizadores inorgánicos. Esto principalmente es debido a la naturaleza orgánica de los ligandos y al enlace de coordinación que forma la estructura, que es bastante más débil que los enlaces covalentes típicos de materiales silicios, aluminosilicatos, o similares. Aun así, algunos MOFs pueden ser bastante estables térmicamente y soportar temperaturas mayores a los 300°C. Otro problema muy común es la escasa estabilidad química y la fácil degradación

de la estructura de muchos MOFs al entrar en contacto con determinados compuestos o disolventes. También presentan una escasa resistencia mecánica al aplicar sobre ellos una fuerza. Son materiales en los que fácilmente se produce la ruptura de la estructura y la pérdida de cristalinidad. Este hecho limita seriamente la aplicabilidad los MOFs, ya se complican los procesos de formación, o “shaping” del material, como pueden ser la pulverización o la extrusión. Asimismo, existe la posibilidad de que parte del metal presente en su estructura pase al medio de reacción mediante un proceso conocido como lixiviación o “leaching”. Determinar la presencia de estas especies metálicas en el medio de reacción es de vital importancia para conocer cuál es la verdadera fuente de la actividad catalítica.

1.3.4. MOFs utilizados durante el trabajo

Durante este trabajo se han empleado MOFs con una SBU formada por metales tetravalentes y en estado de oxidación 4+. Mas en concreto, se ha trabajado con SBUs basadas en Hf^{4+} y Zr^{4+} . Los MOFs formados a partir de metales tetravalentes presentan una mayor estabilidad frente a los MOFs divalentes o trivalentes, por lo que los catalizadores utilizados en este trabajo seran capaces de soportar las temperaturas y condiciones de reacción. Esta estabilidad se debe a la fuerte interacción que tienen los metales tetravalentes con el oxígeno y en consecuencia a la formación de enlaces fuertes entre los iones metálicos y el ligando orgánico oxigenado.

UiO-66. Su nombre se trata de una abreviatura de *University of Oslo* (UiO) y su fórmula química es $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$. Su estructura está compuesta por una SBU de seis átomos de zirconio ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$) dispuestos en una geometría octaédrica regular en el que sus caras triangulares están cubiertas alternativamente por grupos $\mu_3\text{-O}$ y $\mu_3\text{-OH}$. Estas unidades octaédricas se conectan entre sí utilizando como ligando 1,4-benzenodicarboxilato (ion teraftalato abreviado como BDC^{2-}). La unión entra ambas SBUs se produce a través de los grupos carboxilato presentes en los extremos de la molécula (Figura 1.10., apartado *a*). La red formada se trata de un empaquetamiento cúbico compacto, y presenta dos tipos de cavidades diferentes; huecos tetraédricos y huecos octaédricos con tamaños de poro de 8 y 11 Å respectivamente (Figura 1.10., apartados *b* y *c*). La accesibilidad a estas cavidades se encuentra limitada en ambos caso por ventanas triangulares de un tamaño de unos 6 Å [48,49].

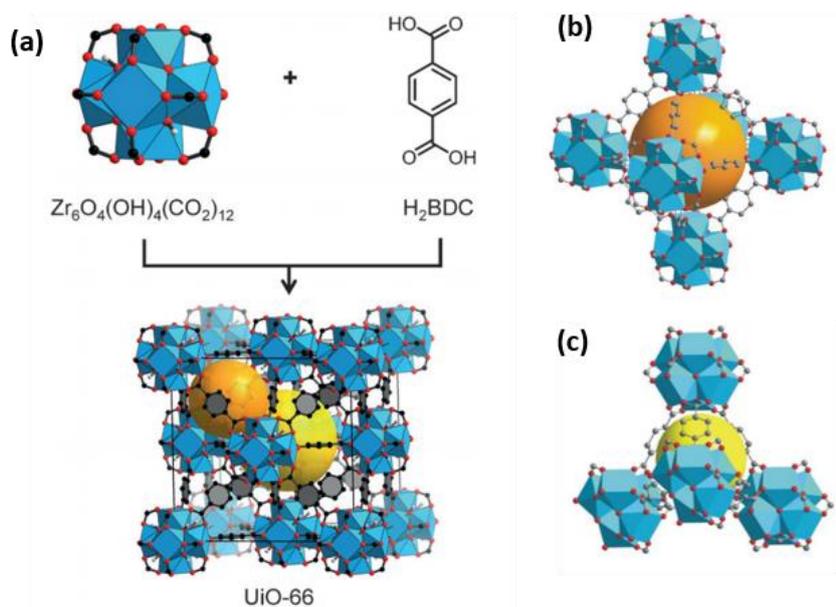


Figura 1.10. (a) Formación y representación de la estructura del UiO-66. Dos tipos de cavidades de la estructura; (b) cavidad de geometría octaédrica y (c) cavidad de geometría tetraédrica [50].

El UiO-66 es un material que presenta una gran estabilidad térmica y una alta estabilidad química a la presencia de disolventes o agua. Esto, junto con sus propiedades como ácido de Brønsted y ácido de Lewis [51] hacen de este MOF un candidato perfecto para su utilización como catalizador. La actividad catalítica del UiO-66 proviene de la presencia de defectos de ligando generados bien durante la síntesis del material [52], o bien creados intencionadamente tras su obtención. Como se muestra en la Figura 1.11., al generarse defectos en la estructura del material, por cada molécula de ligando ausente dos de los iones de Zr deben de estar saturados con aniones (OH⁻ y Cl⁻) compensando la pérdida de carga del material y dejando así dos centros coordinativamente insaturados de Zr ocupados por moléculas de agua. Estos defectos de ligando tienen un papel clave para el uso del UiO-66 como catalizador, debido a que estas moléculas de agua y los hidroxilos localizados en los defectos son los que actúan como centros catalíticos. El número de centros catalíticos del sólido dependerá por tanto del porcentaje de defectos que presente la estructura y puede ser calculado de manera sencilla siguiendo el procedimiento descrito por Valenzano et al [53] a partir del análisis termogravimétrico del material.

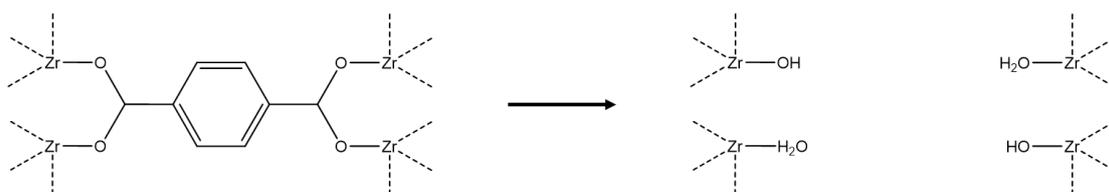


Figura 1.11. Formación de defectos de ligando en la estructura del UiO-66.

Sometiendo el material a un proceso de activación mediante tratamiento a vacío y temperatura podemos eliminar las moléculas de agua de manera que se formen vacantes de coordinación sobre los átomos de zirconio (Figura 1.12.). De esta manera se consigue generar acidez de Lewis en el lugar donde antes se localizaban los centros ácidos Brönsted.

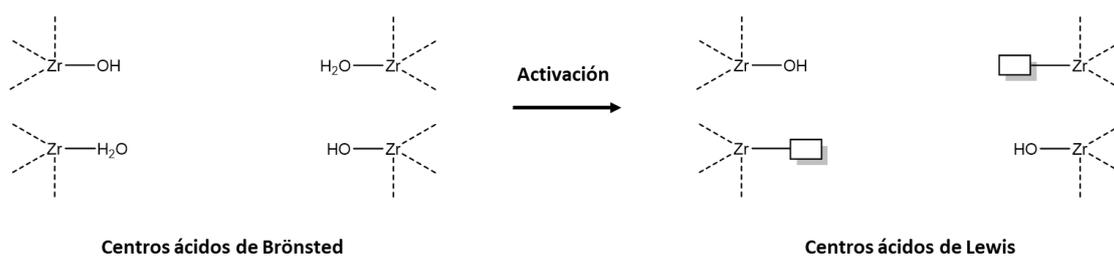


Figura 1.12. Proceso de activación del UiO-66 para generar acidez de Lewis.

MOF-808. $Zr_6O_4(OH)_4(BTC)_2(H_2O)_6$ Presenta una SBU de seis átomos de Zr con una geometría octaédrica y cubierta por grupos μ_3-O y μ_3-OH en las caras triangulares. Cada SBU esta conectada a seis moléculas de ácido trimésico (BTC) que actúan como ligando en la estructura. La estructura resultante presenta dos tipos de huecos. Podemos encontrar cavidades con forma tetraédrica y 1.2 Å de diámetro de apertura que debido a su pequeño tamaño no son accesibles. También existen poros accesibles con forma de adamantano que presentan un tamaño interno de 18 Å y un diámetro de apertura de 14 Å [54,55]. En la Figura 1.13. se muestra una representación del MOF-808.

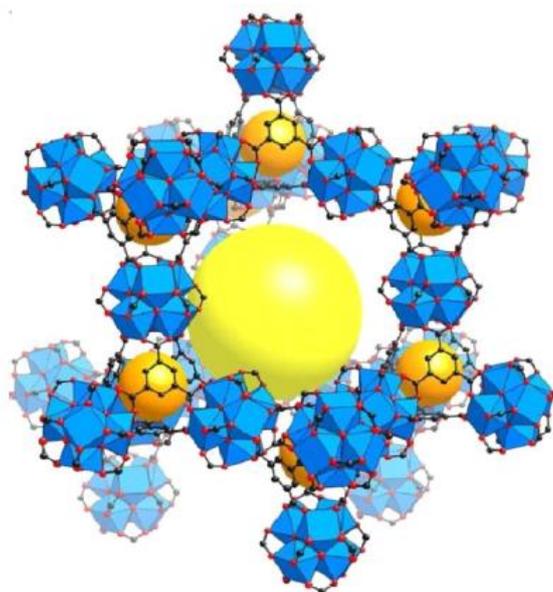


Figura 1.13. Representación de la estructura del Zr-MOF-808 [55].

El MOF-808 empleado en este trabajo se ha sintetizado utilizando ácido fórmico como agente modulador de la estructura capaz de actuar como ligando monodentado sobre la SBU. El ácido fórmico es eliminado fácilmente de la SBU durante la etapa de purificación del material, lo que genera vacantes de coordinación sobre los iones Zr^{4+} .

Utilizando un precursor metálico basado en hafnio, puede obtenerse una estructura análoga a la del Zr-MOF-808, pero con una SBU basada en átomos de hafnio en lugar de zirconio. Este material es nombrado como Hf-MOF-808 y su fórmula química es $Hf_6O_4(OH)_4(BTC)_2(H_2O)_6$.

Otra opción para modificar el MOF-808 es realizando una modificación post-síntesis en la que sobre el nodo metálico son anclados grupos sulfato (Figura 1.14.). Esto se consigue poniendo en contacto el sólido con una disolución de H_2SO_4 durante un tiempo determinado. Dependiendo de la concentración del ácido el material puede ser sulfatado en mayor o menor medida, obteniéndose como fórmula general $Zr_6O_4(OH)_4(BTC)_2(H_2O)_x(SO_4)_y$. De esta manera se consigue aumentar la acidez del material, que presenta un índice de Hammet de $H_0 < -14.5$ y por tanto puede considerarse como un superácido [41].

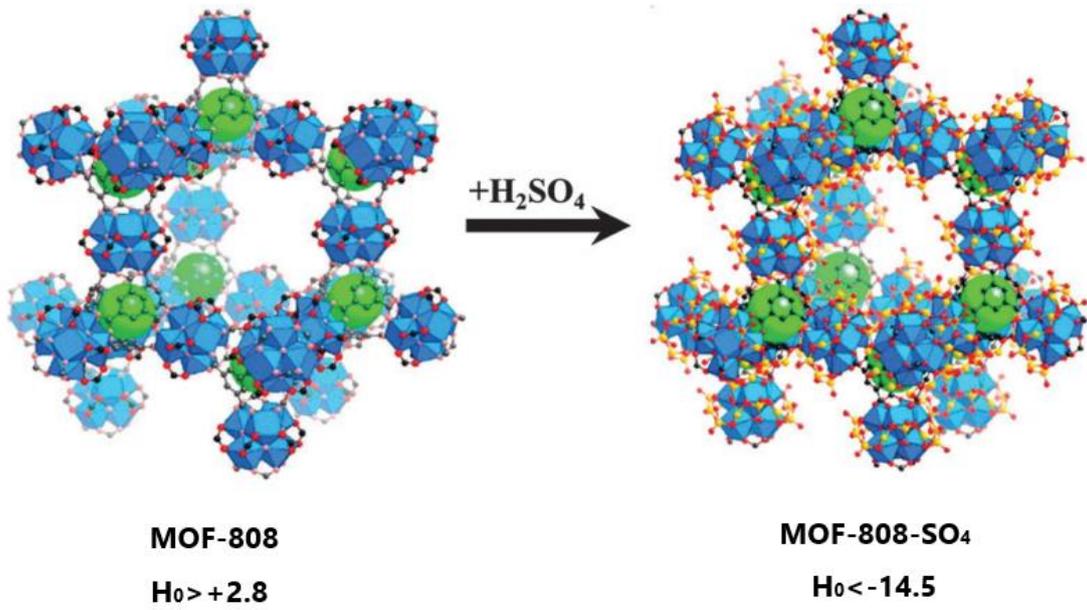


Figura 1.14. Proceso de sulfatación del material MOF-808[41]

2. OBJETIVOS

El enorme interés que existe en la actualidad por obtener gran cantidad de compuestos químicos mediante vías alternativas a la petroquímica ha impulsado el estudio de la valorización de la biomasa utilizándola como materia de partida para la obtención de numerosos productos de alto valor añadido. Como se ha visto, la γ -valerolactona es uno de los productos derivados de la biomasa con mayor número de aplicaciones. Por tanto, es de total necesidad estudiar y optimizar las diferentes vías existentes para su obtención.

El objetivo del presente trabajo es demostrar la efectividad que tienen los materiales tipo MOFs basados en zirconio y hafnio como catalizadores para la obtención de γ -valerolactona a partir del ácido levulínico mediante la reacción de reducción MPV. En particular, los materiales estudiados han sido Zr-UiO-66, Zr-MOF-808, Zr-MOF-808-SO₄ y Hf-MOF-808.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Síntesis de los catalizadores

Zr-UiO-66. Como paso previo a la síntesis se activaron el precursor de zirconio y la N,N-dimetilformamida (En adelante DMF) utilizada como disolvente. Para activar la DMF se utilizó un tamiz molecular modelo 4A 1-6 MM previamente secado a 100°C durante un día. El ZrCl₄ fue activado en una placa de calefacción a 100°C y a vacío durante un día. A continuación, se disolvieron 375 mg de ZrCl₄ junto con 400 mg de ácido tereftálico (BDC) en 45 mL de DMF. La disolución obtenida fue introducida en una estufa a 80°C durante 24h y a 100°C durante otras 24h, mediante el empleo de un frasco de vidrio. El material resultante fue filtrado a vacío y lavado repetidamente con 100-150 mL de DMF y 100-150 mL de diclorometano. Seguidamente, el sólido fue lavado 3 veces durante 15 minutos con DMF, y a continuación otras 3 veces con diclorometano durante 30 minutos con una centrifugación posterior de 5 minutos a 6000 rpm. Finalmente, el polvo obtenido fue filtrado y secado a vacío durante aproximadamente una hora. Para confirmar la formación de la estructura cristalina de nuestro material la muestra fue analizada mediante difracción de rayos X (DRX) y comparada con un difractograma patrón.

Zr-MOF-808. El material ha sido obtenido siguiendo la síntesis descrita por Furukawa et al [55]. Los reactivos utilizados para la síntesis han sido 728 mg ZrOCl₂*8H₂O y 316 mg de ácido trimésico (BTC), 33.6 mL de ácido fórmico (98%) como modulador de la estructura y 33.6 mL de dimetilformamida (DMF) como medio de reacción. Por un lado, se disolvieron 728 mg de ZrOCl₄ junto con 33.6 mL de ácido fórmico en 11.2 mL de DMF, y por otro 316 mg de BTC se disolvieron en 22.4 mL de DMF. Las dos soluciones se mezclaron e introdujeron en un autoclave manteniéndolo en una estufa a 135°C durante 48h. El producto resultante fue filtrado y lavado a vacío con 100-150 mL de DMF, y a continuación con 100-150 mL de etanol. El polvo obtenido fue sometido a tres lavados con DMF de 15 minutos cada uno y centrifugación durante 5 min a 6000 rpm. A continuación, se realizaron otros tres lavados con etanol de 30 minutos cada uno y centrifugación a 6000 rpm durante 5 min. El polvo resultante es secado a vacío y temperatura ambiente y posteriormente analizado por DRX para confirmar la formación de la estructura cristalina.

Zr-MOF-808-SO₄. La síntesis de este material se ha llevado a cabo a partir de un lote de Zr-MOF-808 previamente obtenido siguiendo el método propuesto por Jiang et al [41]. Para ello, previamente el MOF es activado a vacío y 150°C durante 16 h. A continuación, la sulfatación se realiza poniendo en contacto el material con una disolución de H₂SO₄ con la concentración deseada durante 24 horas y agitando durante 1 minuto cada 2 horas. Tras esto, se realizan 3 lavados de 2 horas cada uno con agua milli-Q, 5 lavados con acetona y por último otros 3 lavados de 2 horas cada uno con cloroformo. El secado del material se lleva a cabo mediante filtración a vacío.

Además, se puede controlar el grado de sulfatación del sólido cambiando la concentración de la disolución de H₂SO₄. Para este estudio se han preparado dos lotes distintos de catalizador utilizando dos disoluciones de H₂SO₄ de concentración 0.005M y 0.01M. Basándonos en los resultados descritos en [41], se prevé que los grados de sulfatación de ambos lotes sean de 0.65SO₄ y 1.30SO₄ respectivamente, aunque la cantidad exacta de azufre real se determinó mediante análisis elemental. En todos los casos se utilizó DRX para comprobar que la sulfatación no afecta a la estructura cristalina del material.

Hf-MOF-808. Como precursor metálico se utilizaron 723 mg de HfCl₄, como ligando se usaron 159 mg de ácido trimésico (BTC), como modulador de la estructura 13.5 mL de ácido fórmico (98%) y como disolvente 22.5 mL de DMF. En primer lugar el HfCl₄ se disuelve en 13.5 mL de ácido fórmico y 7.5 mL de DMF. El BTC es disuelto en 15 mL de DMF. Ambas disoluciones se mezclan en un autoclave y se mantiene en una estufa a 135°C durante 24h. El sólido resultante es filtrado con 100-150 mL de DMF y 100-150 mL de etanol. A continuación, se realizan 3 lavados de 15 minutos con DMF y con una centrifugación de 5 min a 6000 rpm. Se realizaron otros 3 lavados de 30 minutos cada uno con etanol. Finalmente, el polvo es secado a vacío y analizado por DRX.

3.2. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización de un material son una herramienta fundamental para obtener información sobre la estructura cristalina del sólido, su composición química, sus propiedades texturales o su estabilidad. Los sólidos utilizados en este trabajo se han caracterizado mediante las técnicas de difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, análisis elemental y espectroscopía de emisión de acoplamiento inductivo. Mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas se ha realizado el seguimiento de las reacciones y cuantificado su evolución.

3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal, estos rayos son reflejados por los distintos planos atómicos ordenados del cristal hacia múltiples direcciones debido a la interacción de la radiación con los electrones presentes en cada uno de los átomos. Esta dispersión puede generar radiación refractada con una longitud de onda diferente a la longitud del haz incidente (dispersión de Compton) o puede generar radiación con una misma longitud de onda a la del haz incidente (dispersión de Bragg). Esta última dispersión citada es la que se estudia en las técnicas de difracción de rayos X.

Cuando el cristal refracta los rayos X, existen determinados ángulos de refracción en los cuales la radiación refractada por los diferentes planos atómicos se encuentra en fase y se produce una interferencia constructiva entre todos los rayos difractados. Esta interferencia constructiva también depende de la longitud de onda del haz incidente y de la distancia entre los planos de la red cristalina. La interferencia constructiva tiene lugar en los casos en los que se cumple la ley de Bragg, que viene dada por:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta)$$

Actualmente una de las técnicas más sencillas que permite conocer la estructura de un material y determinar las fases cristalinas presentes en él es la difracción de rayos X. Con nuestros materiales se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X de polvo policristalino mediante el empleo de un difractómetro CUBIX PRO. Para el análisis de los espectros obtenidos se ha utilizado el programa X'Pert HighScore Plus. Los difractogramas de rayos X obtenidos son característicos para cada tipo de material, por lo que comparándolos con difractogramas patrones accesibles en bases de datos puede confirmarse la formación del material.

3.2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica analítica en la que se registra la pérdida de peso de una muestra a medida que se incrementa la temperatura de manera controlada y en una atmósfera definida (normalmente en aire o nitrógeno). La representación de la masa en función de la temperatura se denomina termograma, o curva de descomposición térmica. Esta técnica es utilizada para determinar la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición de un material, para obtener la cantidad de metal presente en él y para determinar su contenido en humedad.

El equipo empleado para obtener los termogramas ha sido un analizador NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Los análisis se han realizado para un rango de temperaturas de 25-800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un caudal de aire de 50 mL/min. En nuestros catalizadores, el componente metálico se trata del centro activo que actúa catalizando la reacción, por lo que a partir del TG es posible calcular el porcentaje de metal presente y saber el número de centros activos presentes en el catalizador. Además, el TG también nos permite calcular el número de defectos de ligando presente en la estructura del UiO-66.

3.2.3. Análisis Elemental (AE)

Se trata de una técnica que tiene como objetivo determinar la cantidad de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre presente en una muestra. Este análisis normalmente se realiza por combustión controlada de la muestra que como principales productos obtiene dióxido de carbono, dióxido de azufre, agua y óxido nítrico. Esta técnica tiene multitud de aplicaciones tanto en muestras sólidas como en líquidas y tanto orgánicas como inorgánicas. Principalmente, se emplea para la determinación de estructuras y compuestos o para estudiar la presencia de impurezas o contaminación de una muestra, realizar análisis de suelos o estudiar la contaminación con azufre.

En este estudio, el análisis elemental se ha utilizado para determinar la composición másica de C, N, H y S de los catalizadores. También ha servido para comprobar que los grupos SO_4^- han sido incorporados en los materiales tratados y para determinar el grado de sulfatación de cada uno de ellos. Las mediciones para muestras sólidas se han realizado mediante el equipo EuroEA3000 CHNS-O Analyser de Eurovector.

3.2.4. Espectroscopía de emisión óptica ICP (Inductively Coupled Plasma)

Se trata de una técnica de espectroscópica de emisión atómica en la que la muestra es vaporizada e inyectada a una antorcha de plasma de argón. En el plasma la muestra es ionizada y se produce una excitación electrónica de los distintos elementos presentes en ella. Al volver del estado excitado al estado fundamental, los átomos emiten energía con una longitud de onda característica y una intensidad proporcional a su concentración. De esta manera, el ICP nos permite detectar y cuantificar una gran cantidad de elementos de la tabla periódica.

Para ello se utilizó un espectrofotometro de emisión de plasma de acoplamiento inductivo Varian 715-ES. Para realizar mediciones de muestras sólidas es necesario disgregar la muestra. Esto se consigue mediante tratamiento con ácido sulfúrico 98% y peróxido de hidrogeno a una temperatura de 75 °C. Las mediciones de ICP sirven para determinar y cuantificar la cantidad de metal presente en la muestra.

3.2.5. Cromatografía de gases

Tanto la determinación como la cuantificación de todos los reactivos y productos obtenidos durante el avance de la reacción es llevada a cabo mediante cromatografía de gases. La cromatografía es una técnica de separación de compuestos de una mezcla que permite identificar y cuantificar cada uno de ellos individualmente. El método de separación se basa en la diferente afinidad de cada compuesto por la fase móvil y la fase estacionaria de la columna cromatográfica. La fuerza con la que es retenido cada compuesto depende de su polaridad, de la polaridad de la fase móvil y de la polaridad de la fase estacionaria. Como cada producto eluye a diferente velocidad dentro de la columna cromatográfica quedan separados en diferentes bandas que mediante un detector pueden identificarse y determinar su concentración.

En este trabajo se ha utilizado el equipo Varian CP-3800 equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna CARBOWAX. El método de análisis utilizado tiene rango de temperaturas de 60-240°C, con una rampa de temperaturas de 20 °C/min y un tiempo total de 17 minutos. Para poder cuantificar los analitos de cada muestra de manera precisa se ha utilizado dodecano como patrón interno, y se ha calculado el *factor de respuesta* de cada reactivo mediante la preparación de disoluciones de concentración conocida. El factor de respuesta se calcula con la siguiente fórmula:

$$FR = \frac{\text{Area compuesto}}{\text{Area Patrón}} \times \frac{\text{mg Patrón}}{\text{mg Compuesto}}$$

A partir del factor de respuesta y las áreas de cada uno de los compuestos se puede calcular la conversión y la selectividad a cada producto de la reacción. La asignación de los picos observados en los cromatogramas se llevó a cabo mediante comparación con los picos de los compuestos puros y utilizando el detector de masas Agilent 5973Network. Además, para determinar la estructura orgánica de los productos de la reacción (*n*-butil levulinato y γ -valerolactona) se han obtenido sus espectros de RMN de ^1H y ^{13}C utilizando el equipo Bruker 300 Ultrashield.

3.3. Estudio catalítico

3.3.1. Reacción de esterificación del ácido levulínico a *n*-butil levulinato

Los experimentos se han realizado en un reactor de vidrio, utilizando 0.9 mmol de ácido levulínico, 25 mg y 50 mg de catalizador y 0.5 mL y 2 mL de *n*-butanol. El sistema se llevó a 130 °C empleando una placa calefactora y en agitación constante. Para el seguimiento de la reacción, se fueron extrayendo alícuotas a un tiempo determinado y fueron analizadas mediante cromatografía de gases para calcular la conversión y rendimiento de los productos de reacción. Para ello se utilizó un instrumento Varian CP-3800 equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna CARBOWAX.

3.3.2. Reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley del *n*-butil levulinato para la síntesis de γ -valerolactona

Para esta reacción se han utilizado 0.9 mmol de *n*-butil levulinato, 25 mg y 50 mg de catalizador y 0.5 mL y 2 mL de 2-butanol. Las reacciones se han llevado a cabo en un reactor de vidrio, a la temperatura de 130°C, en agitación constante durante el tiempo necesario hasta su fin. El seguimiento de la reacción se ha realizado extrayendo alícuotas a diferente tiempo de reacción para determinar la conversión y los rendimientos de los productos utilizando el cromatógrafo descrito en el apartado anterior.

3.3.3. Proceso one-pot en dos etapas para la obtención de γ -valerolactona

El proceso se inicia con la reacción de esterificación para la que se han utilizado 0.9 mmol de ácido levulínico, 50 mg de catalizador y 0.5 mL de n-butanol. La reacción se lleva a cabo en un reactor de vidrio a la temperatura de 130°C y en agitación constante. La reacción se siguió tomando alícuotas y analizándolas mediante cromatografía de gases hasta conversión completa del ácido levulínico. En ese momento se añadió 2-butanol (2 mL) para llevar a cabo la reacción MPV. Para analizar las muestras tomadas se ha empleado el mismo cromatógrafo que en las reacciones anteriores.

3.3.4. Reacción Meerwein-Ponndorf-Verley del ácido levulínico para obtener γ -valerolactona

Para el estudio de esta reacción se han puesto en contacto 0.9 mmol de ácido levulínico, 50 mg de catalizador y 2 mL de 2-butanol. La reacción se ha llevado a cabo en un reactor de vidrio que se ha llevado hasta 130°C en constante agitación. Se han tomado diferentes alícuotas del reactor con el fin de determinar los resultados de conversión y de rendimiento durante el avance de la reacción. Para ello se ha utilizado el mismo cromatógrafo que en el resto de los apartados.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los materiales catalíticos

Mediante difracción de rayos X se confirma que la estructura de los catalizadores se ha formado correctamente. Para ello, los difractogramas de los materiales Zr-MOF-808, Hf-MOF-808 Y Zr-UiO-66 que se muestran en la Figura 4.1.(a) son comparados con difractogramas patrón que son obtenidos a partir de las bases de datos.

Por otro lado, en la Figura 4.1. (b) se muestran los difractogramas del Zr-MOF-808-SO₄ antes y después del proceso de sulfatación. De esta manera, al comparar los difractogramas que se obtienen del material sulfatado con el difractograma del Zr-MOF-808 inicial, se confirma que tras el proceso de sulfatación el catalizador mantiene su estructura cristalina sin modificar, aunque se aprecia una progresiva pérdida de la intensidad de los picos de difracción con el grado de sulfatación del material.

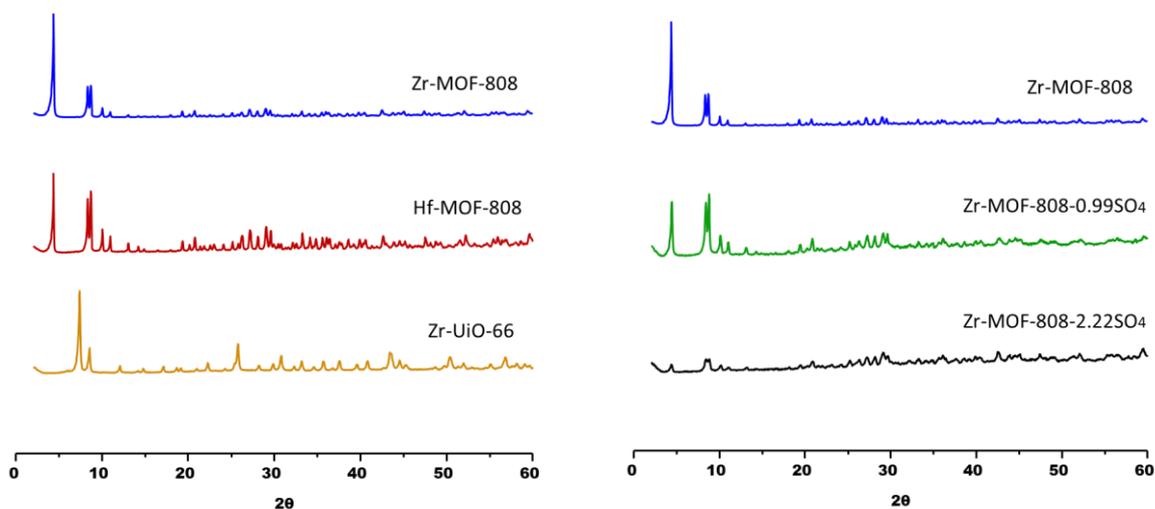


Figura 4.1. (a) Difractogramas de los diferentes catalizadores Zr-UiO-66, Zr-MOF-808 y Hf-MOF-808 (b) Comparativa de los difractogramas obtenidos para los distintos grados de sulfatación del Zr-MOF-808.

A partir del análisis termogravimétrico se obtiene información sobre la estabilidad térmica de los catalizadores y se cuantifica aproximadamente su composición. En los termogramas de los catalizadores (Figura 4.2.) el primer salto de peso se puede asignar a la pérdida de agua, el segundo y tercer salto a la eliminación del ligando orgánico y el residuo final al componente metálico en forma de ZrO₂ o HfO₂.

Como en el UiO-66 los únicos centros activos accesibles se localizan en los defectos de ligando es crucial conocer la cantidad de estos en la estructura. A partir de los datos del TG y siguiendo el método propuesto por Valenzano et al [53] podemos calcular el % de defectos presentes en la estructura. Suponiendo que en el rango 300-500 °C el material ya ha sido deshidratado y deshidroxilado, y se encuentra en forma $ZrO(CO_2)_2(C_6H_4)$ podemos calcular el % de pérdida de peso correspondiente al ligando sabiendo que el residuo generado se encuentra en forma de ZrO_2 . Calculando el valor teórico y el experimental se puede calcular el % de defectos y el número de coordinación del Zr (Tabla 4.1.) aplicando las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ defectos} = \left(1 - \frac{\% \text{ peso real}}{\% \text{ peso teórico}} \right) \times 100$$

$$NC = 12 \times \left(1 - \frac{\% \text{ defectos}}{100} \right)$$

donde NC es el número de coordinación de los oxoagregados de Zr (cuyo valor es 12 en la estructura ideal del material, libre de defectos), y el *% peso real* y la *% peso teórico* se tratan respectivamente del porcentaje de pérdida de ligando obtenida en los resultados experimentales y la pérdida esperada teóricamente.

Tabla 4.1. % de defectos en la estructura del UiO-66 y número de coordinación de los oxoagregados de Zr.

<i>Perdida teórica</i>	54.6 %
<i>Pérdida real</i>	49.4 %
<i>% defectos</i>	9.50 %
<i>NC</i>	10.86

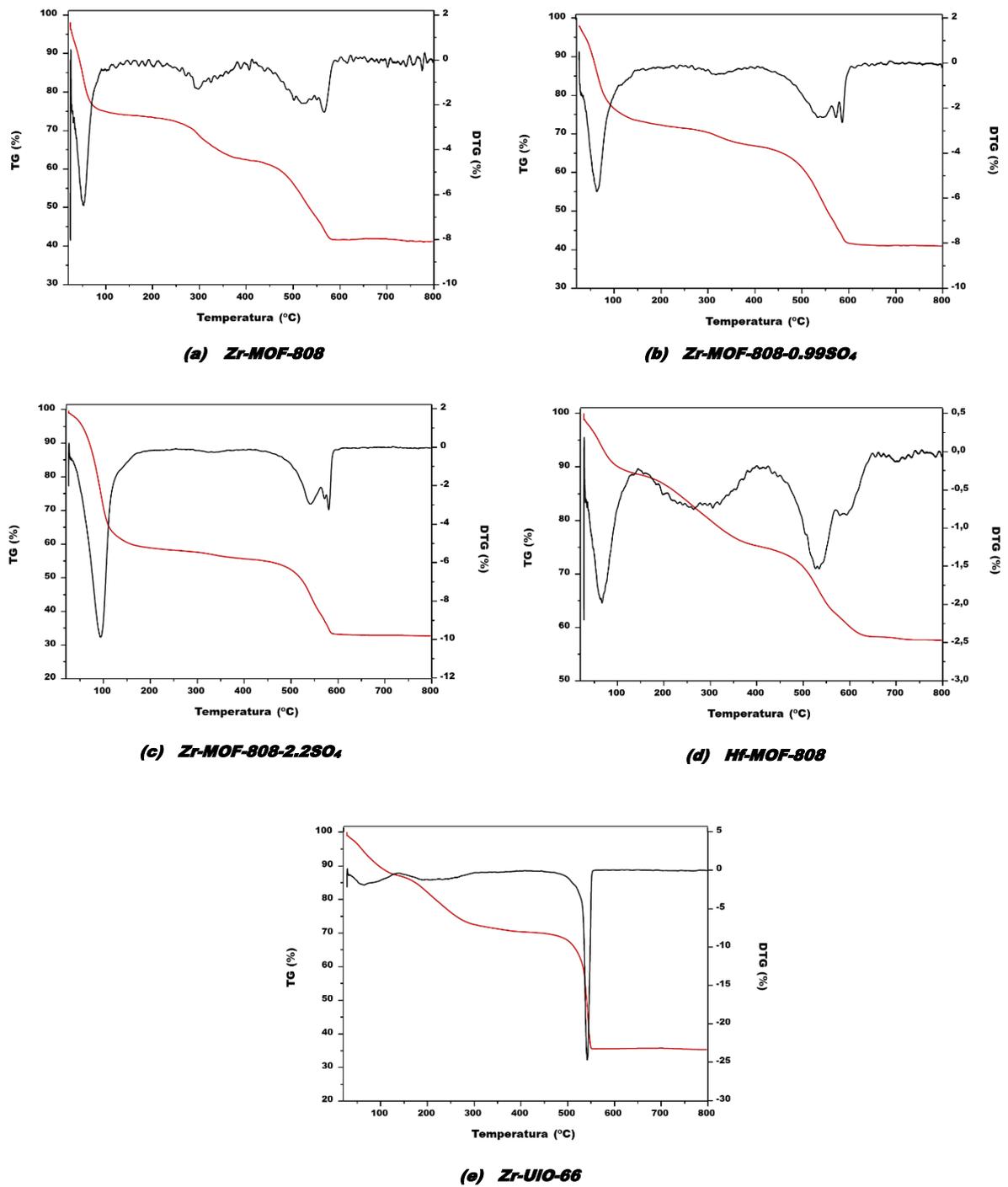


Figura 4.2. Curvas termogravimétricas de los materiales Zr-MOF-808 (a), Zr-MOF-808-0.99SO₄ (b), Zr-MOF-808-2.22SO₄ (c), Hf-MOF-808 (d) y Zr-UiO-66 (e).

Determinar el contenido metálico de los catalizadores es muy importante a la hora de saber la cantidad de centros activos que actúan en la reacción. En la Tabla 4.2. se muestra el contenido metálico másico de Zr y Hf de los catalizadores calculado a partir de los resultados del TG y del ICP. Comparando ambos valores se puede ver que los datos obtenidos por los dos métodos son muy similares.

Tabla 4.2. *Contenido metálico másico de los catalizadores según TG e ICP*

<i>Catalizador</i>	<i>Contenido de metal según TG (%wt)</i>	<i>Contenido de metal según ICP (%wt)</i>
Zr-MOF-808	29	23
Zr-MOF-808-0.99SO ₄	28	21
Zr-MOF-808-2.22SO ₄	23	20
Hf-MOF-808	42	40
Zr-UiO-66	26	22

Mediante análisis elemental se han obtenido los porcentajes de N, C, H y S presentes en cada uno de los catalizadores (Tabla 4.3.). Como se esperaba, en los dos catalizadores que han sido sometidos a un proceso de sulfatación la cantidad de azufre en peso ha sido del 1.81 % y del 3.08%, mientras que en el resto de casos no se ha observado presencia alguna de azufre en las muestras. Por otro lado, en los resultados obtenidos con todos los sólidos se observa la presencia de trazas de nitrógeno (< 1.5% en todos los casos). Esto es debido a que moléculas del disolvente utilizado durante la síntesis (DMF) han quedado retenidas en el interior de los poros.

Tabla 4.3. *Resultados del análisis elemental de los catalizadores utilizados*

<i>Catalizador</i>	<i>N</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>S</i>
Zr-MOF-808	0.61	24.71	2.65	0.00
Zr-MOF-808-0.99SO ₄	0.17	21.18	1.61	1.81
Zr-MOF-808-2.22SO ₄	0.15	15.33	1.79	3.08
Hf-MOF-808	1.00	15.83	1.69	0.00
Zr-UiO-66	1.49	28.13	2.44	0.00

A partir de los resultados del análisis elemental y del contenido en metal de la muestra, se ha calculado el grado de sulfatación para los dos lotes del Zr-MOF-808 que han sido sulfatados. En la Tabla 4.4. se muestra el grado de sulfatación calculado para cada uno de los dos lotes y se compara con el valor obtenido en el trabajo original de Jiang et al. [41]. El grado de sulfatación que se indica en el nombre de cada muestra ($x \text{SO}_4$) corresponde al calculado para una fórmula molecular $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BTC})_6(\text{H}_2\text{O})_y(\text{SO}_4)_x$. Como se puede observar, para los dos casos se obtiene un grado de sulfatación bastante mayor que el obtenido en el trabajo previo. Además, también se puede calcular la relación molar (Zr/S) para ambos catalizadores.

Tabla 4.4. Grado de sulfatación y relación molar (Zr/S) para los materiales sulfatados.

<i>Catalizador</i>	<i>Grado de sulfatación (Jiang et al [41])</i>	<i>Grado de sulfatación en este trabajo</i>	<i>Relación molar (Zr/S)</i>
Zr-MOF-808-0.99SO ₄	0.65	0.99	5.42
Zr-MOF-808-2.22SO ₄	1.30	2.22	2.62

4.2. Resultados del estudio catalítico

Utilizando los catalizadores tipo MOFs descritos anteriormente, se ha realizado un estudio catalítico para la obtención de GVL mediante una reacción de reducción MPV partiendo del ácido levulínico como molécula plataforma. Para ello, se han estudiado diferentes rutas a fin de encontrar con cual de ellas se obtienen mejores resultados. Las rutas propuestas son; (a) un proceso *two pots* (dos recipientes de reacción separados), donde en primer lugar se lleva a cabo la esterificación del ácido levulínico a *n*-butil levulinato y tras una etapa intermedia de purificación se lleva a cabo la reacción MPV para obtener la GVL, (b) la posibilidad de llevar a cabo ambas reacciones mediante un proceso *one pot* (un solo recipiente de reacción) en dos etapas utilizando dos alcoholes distintos para cada etapa, y (c) llevar a cabo directamente la reacción MPV para obtener GVL a partir de AL.

Todos los ensayos se han realizado a una temperatura de 130°C. Esta temperatura se fijó en base a estudios previos realizados en nuestro grupo. Para facilitar la etapa de esterificación del AL es conveniente utilizar un alcohol primario, en este caso *n*-butanol. Por el contrario, para la reacción MPV es preferible utilizar un alcohol secundario que actué como alcohol de sacrificio, en este caso se ha utilizado 2-butanol. Como catalizadores se han probado los materiales Zr-UiO-66, Zr-MOF-808, Zr-MOF-808-SO₄ y Hf-MOF-808. La elección de estos catalizadores se ha hecho en base a resultados previos que demuestran la actividad de estos MOFs de circonio y hafnio como catalizadores ácidos en reacciones tanto de esterificación como de MPV [26,52,54]

- **Proceso *two pots*:** En este caso se llevan a cabo dos reacciones en recipientes separados. La primera reacción que se lleva a cabo (Etapa I) es la esterificación del ácido levulínico a *n*-butil levulinato utilizando *n*-butanol (Figura 4.3.). La etapa II parte del *n*-butil levulinato puro obtenido por procesos de separación de la etapa I. En primer lugar, sucede una transesterificación para dar *sec*-butil levulinato, y a continuación, sucede la reacción MPV seguida de una ciclación para dar GVL (Figura 4.3.). La gran desventaja de este proceso es la etapa de separación necesaria entre ambas reacciones, que aumenta los consumos energéticos y encarece el proceso.

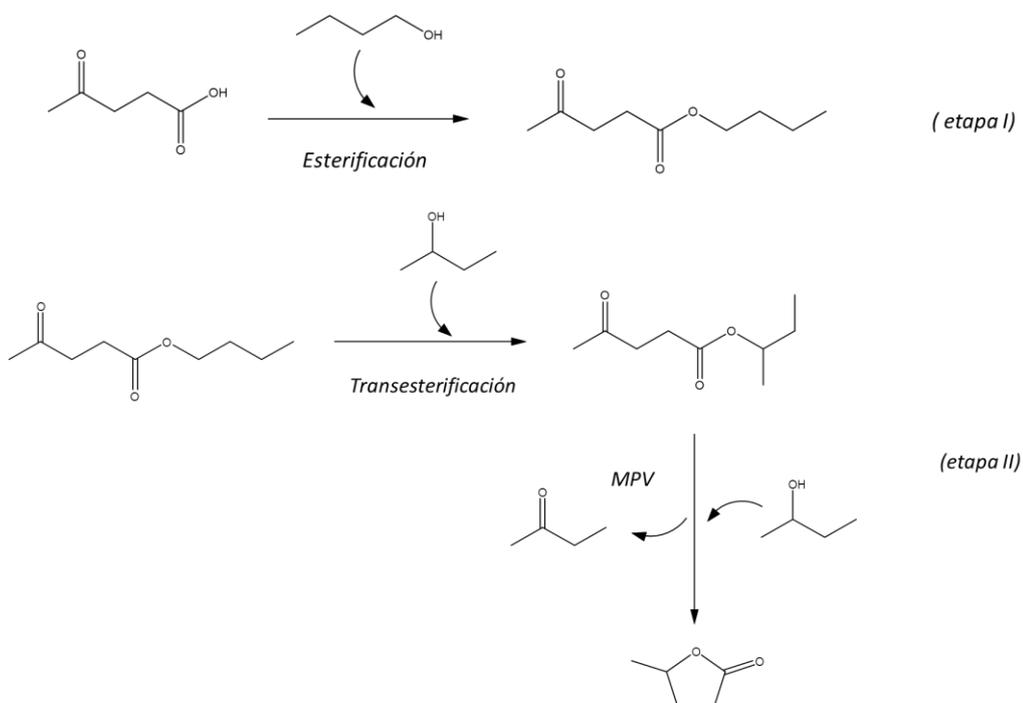


Figura 4.3. Esquema de reacción para el proceso en *two pot* que incluye la reacción de esterificación del ácido levulínico y la reacción MPV y la ciclación para dar GVL.

- Proceso en *one pot* – 2 etapas:** En este caso las dos reacciones suceden en el mismo recipiente de manera sucesiva (*one-pot*). En primer lugar, se lleva a cabo la esterificación del ácido levulínico a *n*-butil levulinato utilizando *n*-butanol. Una vez finalizada esta reacción se añade 2-butanol directamente en el mismo recipiente de reacción sin realizar ninguna purificación ni separación y se lleva a cabo la transesterificación, la reacción MPV y la ciclación para obtener la GVL (Figura 4.4.). Esto es lo que se conoce como reacción en cascada que no requiere de etapas intermedias de separación y por tanto permite desarrollar un proceso más barato, rápido y sencillo.

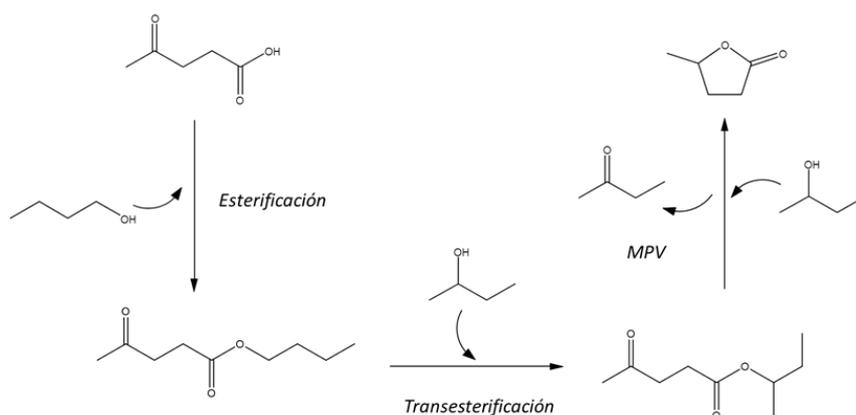


Figura 4.4. Esquema del proceso en *one-pot*, que incluye una etapa I de esterificación del ácido levulínico y una etapa II donde sucede la reacción Meerwein-Ponndorf-Verley y la ciclación para obtener GVL.

- Proceso directo:** En esta ruta, el ácido levulínico reacciona únicamente con el alcohol secundario (2-butanol). La reacción puede suceder mediante la formación de un intermedio de transesterificación que posteriormente reacciona con una nueva molécula de 2-butanol para realizar la MPV y la ciclación que dan lugar a la GVL (Figura 4.5.). Otra posibilidad que puede darse es que la reacción MPV suceda a partir del AL y se obtenga directamente GVL (Figura 4.5.). La ventaja de esta ruta de síntesis respecto a las dos anteriores es evidente, ya que se evita el uso de etapas de purificación intermedias y se reduce el número de reactivos utilizados en el proceso. Aunque se trata del proceso ideal, muchos catalizadores estudiados hasta ahora no son capaces de obtener altas conversiones y rendimientos durante la reacción MPV partiendo directamente del AL.

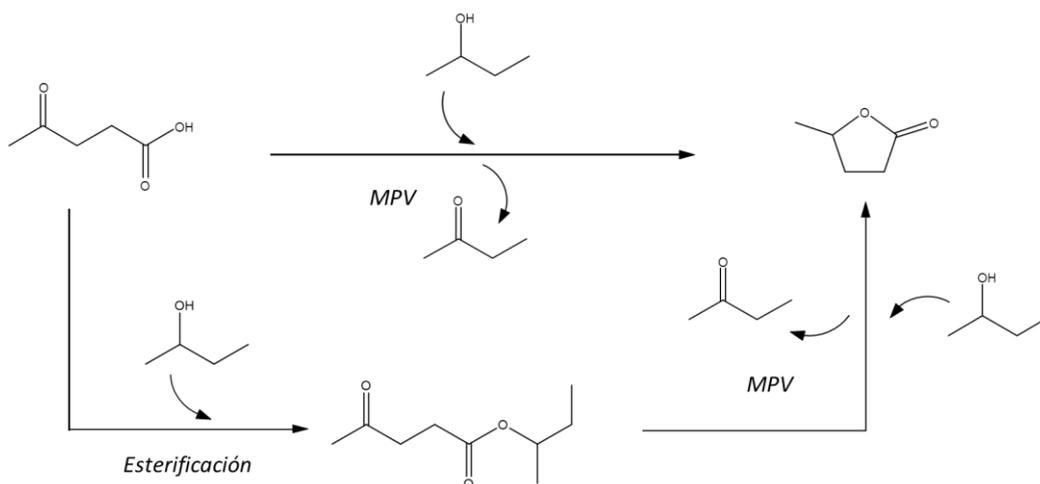


Figura 4.5. Esquema de la reacción directa donde la reacción Meerwin-Pondor-Verley sucede a partir del ácido levulínico.

En los siguientes apartados se analizan y comentan los resultados obtenidos durante los ensayos catalíticos de las reacciones comentadas anteriormente; (a) esterificación del ácido levulínico a *n*-butil levulinato, (b) reacción MPV a partir de *n*-butil levulinato para obtener GVL, (c) proceso en *one pot en II etapas* que incluye la esterificación del ácido levulínico con *n*-butanol y la reacción MPV con 2-butanol para obtener GVL, y (d) la reacción MPV directa a partir del ácido levulinico.

4.2.1. Etapa I: Esterificación del ácido levulínico para formar *n*-butil levulinato

Se han llevado a cabo una serie de ensayos con el fin de determinar cuál es el mecanismo mediante el cual sucede la reacción de esterificación, qué condiciones de reacción son las óptimas y comprobar la actividad que tienen los distintos catalizadores utilizados para descubrir cuál es el que mejor lleva a cabo la reacción.

En los experimentos realizados, se puede ver como el mecanismo de reacción sucede a través de la formación inicial del acetal correspondiente del ácido levulínico, que posteriormente reacciona formando *n*-butil levulinato. Para ilustrar esto, si analizamos la Figura 4.6. (apartados b y c) se puede observar la formación inicial del acetal (producto primario), que alcanza un rendimiento máximo tras el cual comienza a descender en favor de la formación del *n*-butil levulinato (producto secundario).

Durante el estudio de las condiciones de reacción se ha tenido en cuenta (1) la influencia que tiene sobre la reacción el exceso de alcohol utilizado, (2) la carga de catalizador y (3) el efecto que tiene la activación previa del catalizador. Para llevar a cabo el estudio de estas condiciones de reacción se ha considerado usar como catalizador el Zr-MOF-808.

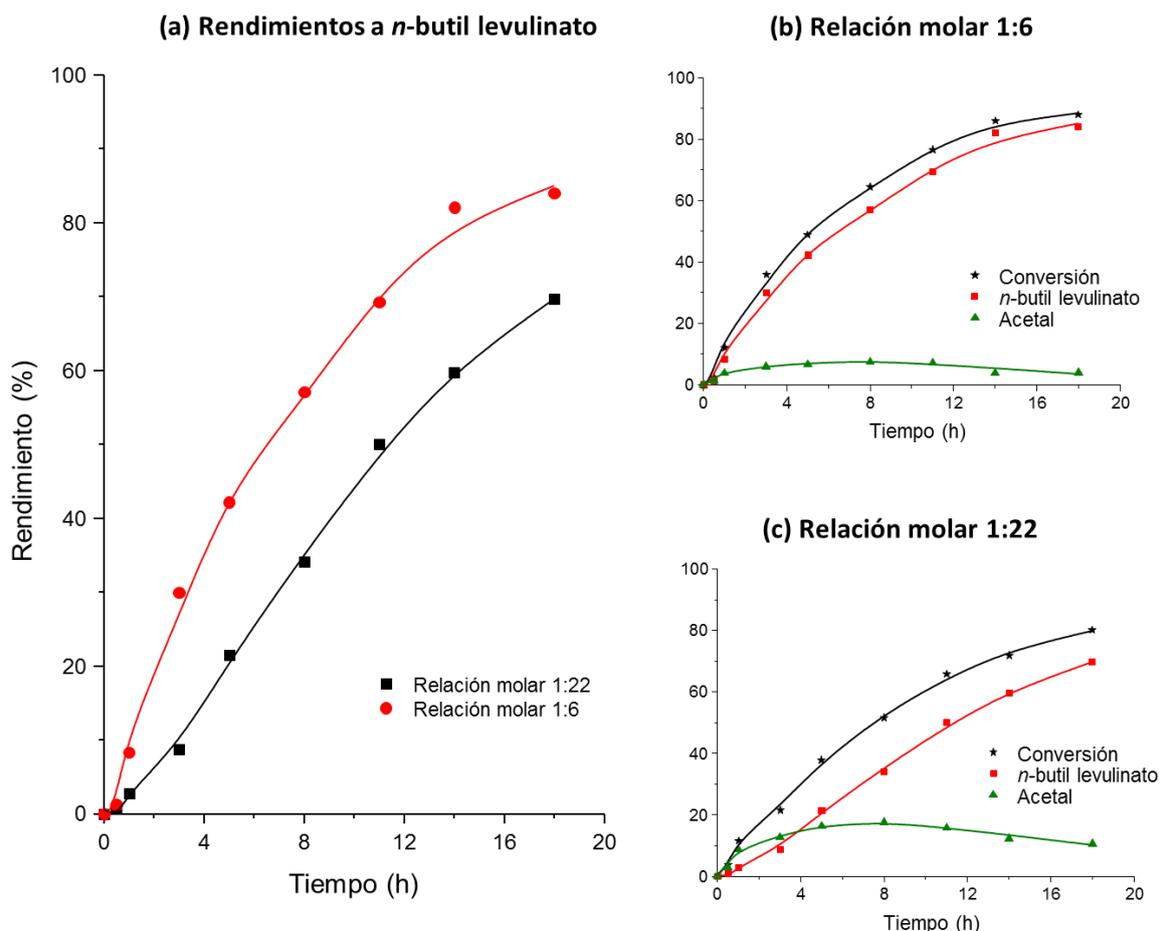


Figura 4.6. Esterificación de ácido levulínico con *n*-butanol utilizando Zr-MOF-808 pre-activado como catalizador (9.3 mol % Zr). (a) Rendimiento a *n*-butil levulinato para relaciones molares AL:alcohol de 1:6 y 1:22. (b) Conversión y rendimiento hacia los productos con una relación molar AL:alcohol de 1:6. (c) Conversión y rendimiento hacia los productos con una relación molar AL:alcohol de 1:22.

Para el estudio de la influencia del exceso de alcohol se han llevado a cabo ensayos con relaciones molares de ácido levulínico:*n*-butanol de 1:6 y 1:22. Como se puede observar en la Figura 4.6., y la Tabla 4.5 un exceso de alcohol muy alto es perjudicial para la reacción y aumenta la cantidad de acetal obtenido, por lo que es preferible trabajar con una relación molar 1:6. También se han realizado ensayos con cargas de catalizador de 9.3 mol % M y 18.7 mol % M viéndose como al aumentar la cantidad de catalizador se produce una mejora notable en los resultados de la reacción. Por otra parte, comparando los resultados obtenidos con el catalizador activado y sin activar, se puede ver como el proceso de activación mejora la actividad del catalizador en la reacción para el caso del MOF-808. Todos estos resultados quedan reflejados en la Tabla 4.5 en las entradas 1-4.

También se ha comparado la actividad catalítica del Zr-MOF-808 con los materiales Hf-MOF-808 y Zr-UiO-66 (Tabla 4.5 entradas 4,5 y 8). Como se puede observar en la Figura 4.7 apartado *a.*, el UiO-66 es el catalizador que mejores resultados presenta para la reacción de esterificación. En este caso, el UiO-66 ha sido utilizado sin activar, ya que en otros estudios previos [51] se ha visto que la actividad catalítica de este material en reacciones de esterificación se debe a una combinación de centros ácidos de Lewis y de Brönsted, y que el proceso de deshidratación térmica conlleva una disminución de la actividad catalítica. Estos resultados muestran que para el UiO-66 el tipo de centros ácidos mas apropiados para catalizar la reacción de esterificación son los centros ácidos de Brönsted. En cambio, el efecto de la activación en el MOF-808 es el contrario; se observa una mejoría en los resultados catalíticos con el material activado frente al material sin deshidratar (Tabla 4.5. entradas 3 y 4). Esto está de acuerdo con la menor fortaleza de centros ácidos de Brönsted en el MOF-808 con respecto al UiO-66 [56]. Por tanto, en el caso del Zr-MOF-808, la reacción de esterificación se cataliza de forma mas efectiva en los centros ácidos de Lewis (centros Zr^{4+} con insaturación coordinativa) que en los centros Brönsted (demasiado débiles) presentes en el sólido sin activar.

Por otra parte, comparando los resultados obtenidos con el Zr-MOF-808 y el Hf-MOF-808 (Tabla 4.5. entradas 4 y 5), se puede ver como utilizando una SBU formada por átomos de hafnio mejora los resultados catalíticos respecto al mismo material pero con una SBU formada por átomos de circonio. De esta manera se consigue reducir el tiempo de reacción de la esterificación de 14 a 11 horas.

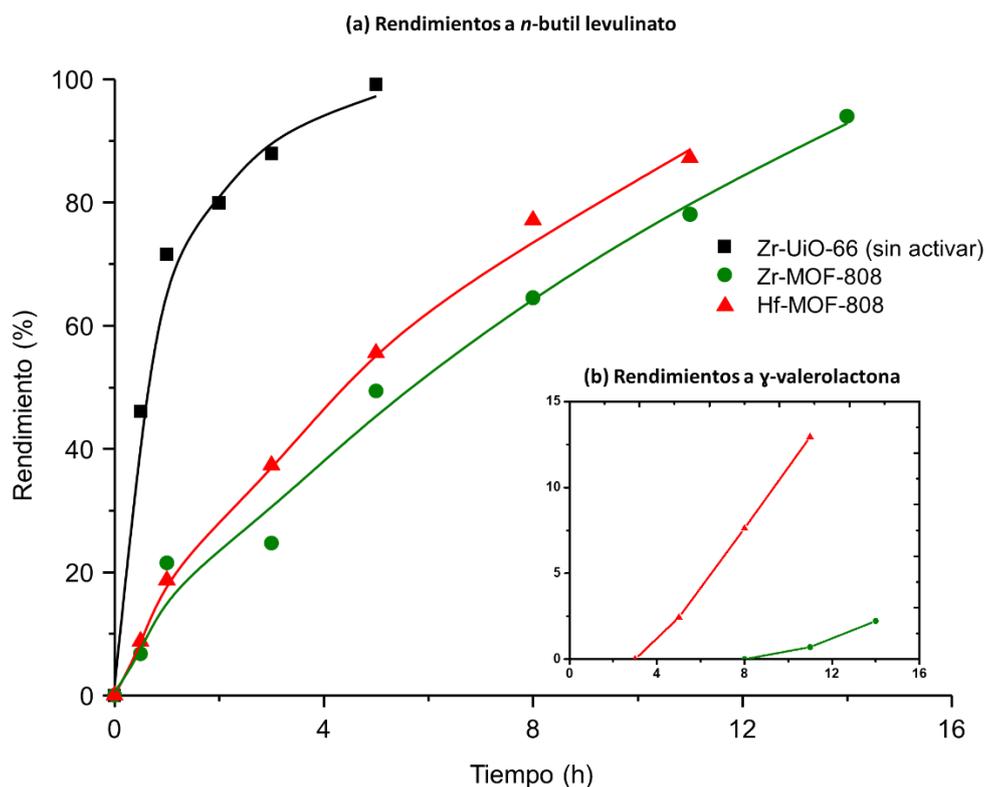


Figura 4.7. Resultados para la reacción de esterificación utilizando los catalizadores Zr-UiO-66, Zr-MOF-808 y Hf-MOF-808. (18.7 mol % M, relación molar 1:6). (a) rendimiento hacia *n*-butil levulinato y, (b) rendimiento hacia GVL.

A la luz de estas diferencias significativas entre los catalizadores UiO-66 y MOF-808, se ha pensado que un aumento de la fortaleza ácida de Brønsted en el Zr-MOF-808 mediante tratamientos de sulfatación, debería conllevar un aumento de la actividad catalítica en la etapa de esterificación. Efectivamente, en la Tabla 4.5 se puede comprobar como utilizando los catalizadores Zr-MOF-808-SO₄ los resultados mejoran notablemente respecto al mismo catalizador sin sulfatar. Además, comparando los resultados obtenidos para los dos lotes con distinto grado de sulfatación (Tabla 4.5, entradas 6 y 7) se puede ver cómo el aumento del grado de sulfatación del material conlleva una mejora directa en la reacción de esterificación. Con el Zr-MOF-808-0.99SO₄ se necesitan 11 horas para llegar a una conversión del 100 %, mientras que para el Zr-MOF-808-2.22SO₄ a las 5 horas de reacción ya se consigue una conversión muy cercana al cien por cien (97%). El principal inconveniente del empleo de estos catalizadores sulfatados, es la formación de gran cantidad de subproductos derivados de la reacción del *n*-butanol que han sido observados mediante GC y MS.

Tabla 4.5. Resultados de la esterificación del ácido levulínico a *n*-butil levulinato a $T=130^{\circ}\text{C}$.

Entrada	Catalizador	Tiempo [h]	Relación molar	Mol % Metal ^[a]	Conv. [%]	Rendimiento [%]		
						acetal	<i>n</i> -butil levulinato	GVL
1	Zr-MOF-808	18	1:22	9.3	72	12	60	0
2	Zr-MOF-808	18	1:6	9.3	86	4	82	0
3	Zr-MOF-808 (sin activar)	14	1:6	18.7	78	3	73	2
4	Zr-MOF-808	14	1:6	18.7	99	3	94	2
5	Hf-MOF-808	11	1:6	18.7	96	2	86	13
6	Zr-MOF-808-0.99SO ₄	11	1:6	18.7	100	1	83	16
7	Zr-MOF-808-2.22SO ₄	5	1:6	18.7	97	0	91	6
8	Zr-Uio-66 (sin activar)	5	1:6	18.7	99	0	99	0

[a] El mol % M ha sido calculado a partir de los datos del contenido metálico obtenido por TGA.

Cabe destacar, que, aunque la reacción MPV para la formación de GVL en teoría solo sucede en presencia de un alcohol secundario, en los resultados del presente estudio hemos visto que esto no siempre sucede así. En la Tabla 4.5. se puede observar como para el caso de los catalizadores Hf-MOF-808 y Zr-MOF-808-SO₄ se obtiene un rendimiento hacia GVL destacable, incluso para el caso del Zr-MOF-808 también se observa esta formación, aunque en menor medida.

Una primera conclusión es que la acidez del catalizador tiene el papel principal para la formación de GVL. La utilización de catalizadores más ácidos propicia la formación de GVL en mayor medida que otros con menor fuerza ácida. Utilizando Zr-MOF-808-0.99SO₄ a las 11 horas de reacción se consigue un rendimiento del 16 % hacia GVL, y utilizando Hf-MOF-808 a las 11 horas el rendimiento a GVL es del 13 %. En cambio, si la reacción se lleva a cabo con Zr-MOF-808 sin sulfatar, que es un catalizador con mucha menos fuerza ácida, a las 14 horas tendremos una conversión del 100% pero con un rendimiento hacia GVL de solo el 2 %.

Pero la fuerza ácida del catalizador no es el único factor a tener en cuenta, ya que el tiempo de reacción es otro de los parámetros clave para la formación de GVL utilizando un alcohol primario. Si se comparan los rendimientos hacia GVL obtenidos con los dos catalizadores sulfatados podemos ver que para el caso del Zr-MOF-808-2.22SO₄, el catalizador con mayor fuerza ácida, a las 5 horas de reacción se consigue un 97 % de conversión, pero solo un rendimiento a GVL del 6%. En cambio, con el Zr-MOF-808-0.99SO₄, catalizador con menos fuerza ácida, a las 11 horas de reacción se consigue una conversión del 100% y un rendimiento a GVL del 16 %. Podemos deducir así, que alargar el tiempo de reacción favorece la formación de GVL.

En resumen, el tiempo de reacción y la fuerza ácida del catalizador son los dos factores principales que propician la formación de GVL utilizando un alcohol primario.

No obstante, a la hora de determinar cuál es el mejor catalizador para llevar a cabo la esterificación destacan el Zr-UiO-66 y el Zr-MOF-808-2.22SO₄ que únicamente con 5 horas de reacción consiguen llegar a conversiones cercanas al 100%. Dependiendo de cada caso en particular será más conveniente usar uno u otro. Si se quiere obtener *n*-butil levulinato puro es preferible utilizar el Zr-UiO-66 ya que con él no se lleva a cabo la reacción MPV y se puede obtener una selectividad mayor hacia el éster. En cambio, si el *n*-butil levulinato se quiere para producir GVL es preferible utilizar el Zr-MOF-808-2.22SO₄ ya que este catalizador es capaz de llevar a cabo la MPV utilizando un alcohol primario como es el *n*-butanol.

4.2.2. Etapa II: Reacción Meerwein-Pondorf-Verley del *n*-butil levulinato puro para obtener γ -valerolactona

Al igual que en la etapa anterior, también se ha estudiado el mecanismo de la reacción, las condiciones de reacción óptimas y el catalizador más activo y selectivo para la formación de GVL. Respecto al mecanismo de reacción, se ha visto que la reacción entre el *n*-butil levulinato y el 2-butanol a 130°C tiene lugar en dos etapas. Durante la primera etapa sucede una reacción de transesterificación, en la cual se forma el *sec*-butil levulinato, pasando primero por la formación del acetal correspondiente. En la segunda etapa se lleva a cabo la reacción MPV, en la que una molécula de 2-butanol reacciona con el *sec*-butil levulinato formado (o directamente con el *n*-butil levulinato de partida), donde se consigue reducir el grupo cetona presente en la molécula, para, a continuación llevarse a cabo una ciclación que da lugar a la GVL.

Respecto a las condiciones a las que hay que llevar a cabo la reacción, cabe destacar la importancia que tiene la activación térmica de los catalizadores. Se ha visto que para llevar a cabo la reacción MPV es preferible trabajar con catalizadores que contengan centros ácidos de Lewis, que se consiguen mediante un proceso de deshidratación del material de partida. Por tanto, para este caso, la activación de los materiales mejorará los resultados catalíticos para la obtención de GVL. Respecto al exceso de alcohol, se han realizado ensayos con relaciones molares *n*-butil levulinato:2-butanol de 1:6 y 1:22. En este caso, se ha visto que trabajar con mayores excesos del alcohol secundario mejora los resultados de la MPV, al contrario de lo que sucedía en la reacción de esterificación, lo cual refleja la dificultad de llevar a cabo este tipo de reacciones. Finalmente, comparando los ensayos realizados con cargas de catalizador del 9.3 mol % M y 18.7 mol % M (M = Zr ó Hf) se puede ver como aumentar la cantidad de catalizador favorece la reacción.

Si comparamos los resultados obtenidos utilizando como catalizadores el Zr-UiO-66 y el Zr-MOF-808 (Tabla 4.6., entradas 3 y 7), se puede ver como para este caso el UiO-66 resulta ser un catalizador mucho menos efectivo que el Zr-MOF-808. Esto es debido a la naturaleza y fortaleza de los centros activos que existen en el UiO-66. Es importante recordar que la presencia de centros ácidos en el UiO-66 depende de la existencia de defectos de ligando en la estructura del material. Por tanto, sólo una fracción del total de iones Zr^{4+} presentes en el UiO-66 participa realmente en la reacción catalítica. Teniendo en cuenta que la muestra de UiO-66 utilizada en este estudio contenía un 9.5% de defectos de ligando (ver Tabla 4.1.) y que cada molécula de ligando ausente genera dos centros Zr^{4+} accesibles (ver Figuras 1.11. y 1.12.), el Zr^{4+} accesible del material representa sólo un 19% del total. Por otro lado, en el Zr-MOF-808 todos los centros Zr^{4+} presentan insaturación coordinativa (tras la eliminación de los ligandos formato utilizados durante la síntesis), por lo que todos ellos pueden actuar como centros ácidos de Lewis. Además, se debe tener en cuenta que la reacción de MPV transcurre a través de la formación de un estado de transición en el que las moléculas de alcohol y el carbonilo se encuentran simultáneamente coordinadas en el mismo centro ácido, formando un estado de transición cíclico de 6 miembros, como el mostrado en la Figura 4.8.. Teniendo en cuenta el elevado requerimiento estérico que implica, la formación de este estado de transición se verá favorecida en el caso del MOF-808, debido al menor grado de coordinación de los iones Zr^{4+} y al mayor tamaño de sus poros en comparación con el UiO-66. Por estos motivos, el Zr-MOF-808 es un catalizador mucho mas activo para realizar reacciones MPV. Esta

misma conclusión se deriva de un estudio reciente de nuestro grupo en el que se comparó la actividad del MOF-808 y UiO-66 para la reducción MPV de ciclohexanona [54]. Comparando los resultados obtenidos en el presente estudio para la reducción de *n*-butil levulinato hacia GVL, se puede ver que utilizando el Zr-MOF-808 como catalizador, a las 12 horas se consigue una conversión del 95% y un rendimiento a GVL del 90 %. En cambio, con el Zr-UiO-66 pasadas las 24 horas únicamente se ha conseguido llegar a un 10% de conversión. Estos resultados obtenidos están de acuerdo con todo lo comentado anteriormente.

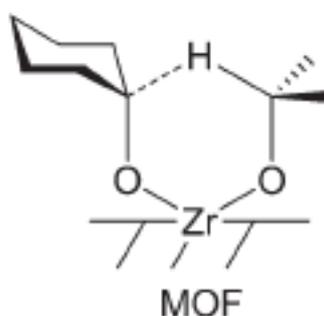


Figura 4.8. Estado de transición para la reducción Meerwein-Ponndorf-Verley de la ciclohexanona [54].

Conociendo la importancia que tienen los centros ácidos de Lewis en la reacción MPV, se ha estudiado la efectividad que tiene el Hf-MOF-808 como catalizador para esta reacción. En trabajos de otros autores [26] ya se ha estudiado la actividad que presenta este MOF basado en hafnio para realizar la reducción MPV, y además se ha visto que mejora los resultados obtenidos con el Zr-MOF-808. Como se puede ver en la Figura 4.9 apartado *a*, los resultados para la obtención de GVL utilizando el Hf-MOF-808 son superiores a los obtenidos utilizando el catalizador de circonio, por lo que las premisas que se tenían sobre este material quedan confirmadas.

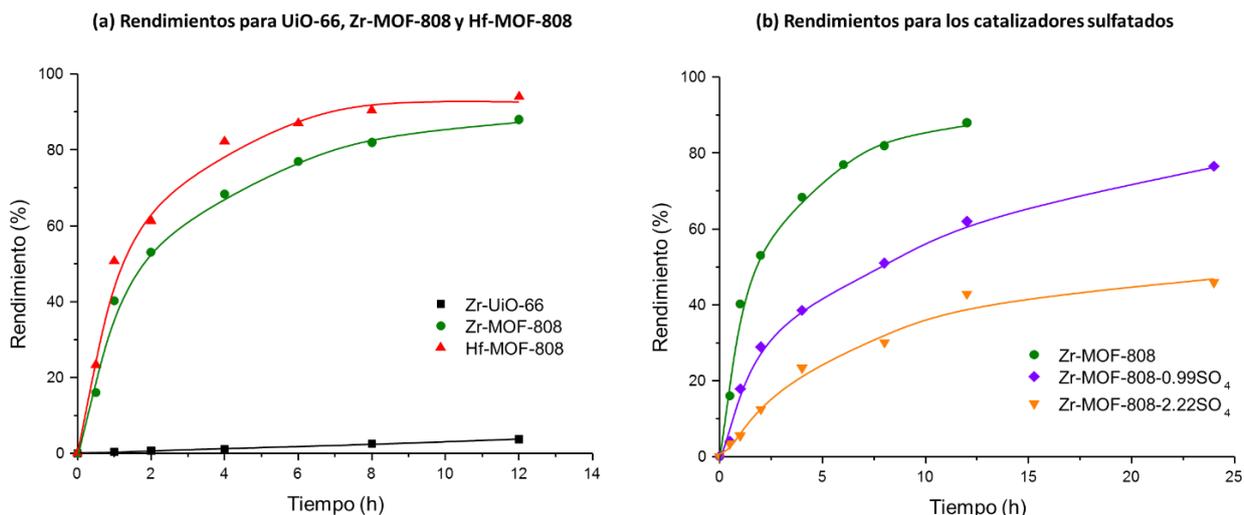


Figura 4.9. Rendimientos hacia GVL durante la reacción MPV con los catalizadores pre-activados (18.7 mol % M y una relación molar 1:22) (a) catalizadores Zr-UiO-66, Zr-MOF-808 y Hf-MOF-808, (b) catalizadores de Zr-MOF-808 sulfatado y sin sulfatar.

Previendo que se va a realizar un estudio del proceso en *one-pot* también se han estudiado los resultados obtenidos utilizando los catalizadores Zr-MOF-808 sulfatados. Someter los materiales al proceso de sulfatación aumenta la fortaleza de los centros ácidos de Brønsted respecto del Zr-MOF-808 sin sulfatar, por lo que otras reacciones secundarias catalizadas por centros Brønsted, como la transesterificación o la formación de acetales, se podrían ver favorecidas frente a la reacción de MPV (catalizada principalmente por centros ácidos de Lewis), lo que disminuiría la selectividad final a GVL. Además, anclar grupos sulfato supone un impedimento estérico que puede afectar negativamente a la formación del estado de transición por el cual sucede la reacción. Como se puede ver en la Tabla 4.6, los resultados obtenidos con los Zr-MOF-808-SO₄ son peores que los que se obtienen con el mismo material sin sulfatar. Además, el aumento del grado de sulfatación del material contribuye a ese descenso de la actividad catalítica. Si comparamos los resultados obtenidos a las 24 horas con estos materiales (Tabla 4.6. entradas 5 y 6), podemos ver que para el caso del mayor grado de sulfatación (2.22SO₄) se consigue una conversión del 49% y un rendimiento a GVL del 43%, mientras que si se disminuye el grado de sulfatación (0.99SO₄) estos resultados mejoran hasta llegar a una conversión del 81% y un rendimiento a GVL del 76%, pero aun así muy por debajo de los obtenidos con el catalizador sin sulfatar.

Tabla 4.6. Resultados de la MPV para la obtención de γ -valerolactona partiendo de *n*-butil levulinato para una $T=130^{\circ}\text{C}$.

Entrada	Catalizador	Tiempo [h]	Relación molar	Mol % Metal ^[a]	Conv. [%]	Rendimiento [%]		
						acetal	<i>sec</i> -butil levulinato	GVL
1	Zr-MOF-808	12	1:6	9.3	82	3	4	75
2	Zr-MOF-808	12	1:22	9.3	88	4	3	81
3	Zr-MOF-808	12	1:22	18.7	95	5	0	90
4	Hf-MOF-808	12	1:22	18.7	100	5	1	94
5	Zr-MOF-808-0.99SO ₄	24	1:22	18.7	81	3	1	76
6	Zr-MOF-808-2.22SO ₄	24	1:22	18.7	49	2	1	43
7	Zr-UiO-66	24	1:22	18.7	10	0	4	6

[a] El mol % M ha sido calculado a partir de los datos del contenido metálico obtenido por TGA.

4.2.3. Proceso one-pot en dos etapas para la obtención de γ -valerolactona

Una vez estudiadas las dos etapas del proceso por separado y determinado cuales son las condiciones óptimas de trabajo para cada una de ellas se ha llevado a cabo el estudio del proceso en *one pot* capaz de llevarlas a cabo de manera conjunta. Como se ha visto anteriormente, en las dos etapas es preferible trabajar con los catalizadores activados térmicamente, excepto para el UiO-66 que para la esterificación funciona mucho mejor sin activar. Para la primera etapa se ha utilizado una relación molar ácido levulínico:1-butanol de 1:6 (para disminuir la cantidad de acetal formado), mientras que para la segunda etapa, la relación molar de *n*-butil levulinato:2-butanol ha sido de 1:22. La adición del segundo alcohol al medio de reacción se realizó tras comprobar que la primera etapa había llegado a su fin y la conversión del ácido levulínico era cuantitativa. Respecto a la carga de catalizador los ensayos se han realizado con la cantidad de 18.7 mol % M.

Utilizando estas condiciones de reacción se han llevado a cabo ensayos con los catalizadores Zr-UiO-66, Zr-MOF-808, Zr-MOF-808-0.99SO₄, Zr-MOF-808-2.22SO₄ y Hf-MOF-808 con la finalidad de determinar cuál de ellos es el que mejores resultados presenta para el proceso one pot en su conjunto. La Figura 4.10. muestra los resultados para la conversión y rendimientos de los distintos productos del proceso utilizando el catalizador Zr-UiO-66. Como se podía esperar, se obtienen muy buenos resultados para la I etapa de esterificación, donde se llegan a conseguir conversiones cercanas al 100% en apenas 5 horas. En cambio, el UiO-66 presenta una actividad muy baja como catalizador para la reacción MPV, donde únicamente se consigue un rendimiento hacia GVL del 8% pasadas las 21 horas, por lo que no se trata del catalizador más conveniente para utilizar en este proceso en one-pot.

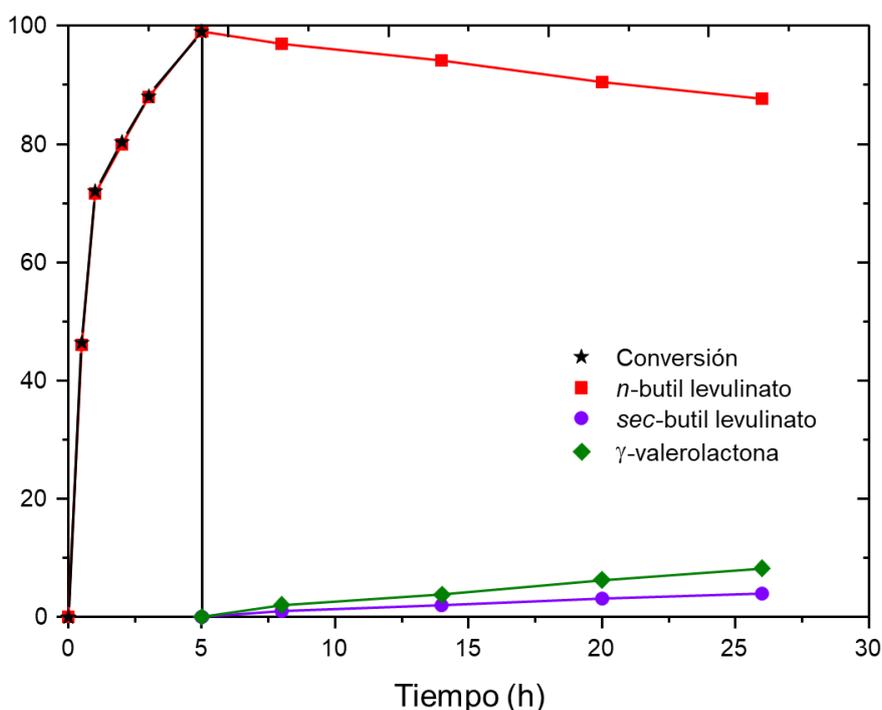


Figura 4.10. Conversión y rendimientos hacia los productos en el proceso one-pot en dos etapas con el UiO-66. La línea vertical indica el momento en el que se añadió el 2-butanol para comenzar la segunda etapa.

Para mejorar los resultados en la reacción MPV se ha propuesto utilizar el Zr-MOF-808 como catalizador. Como se ha visto en los apartados anteriores, el Zr-MOF-808 consigue mejorar notablemente los resultados para la formación de GVL, aunque su actividad como catalizador para la reacción de esterificación del AL sea inferior a la del Zr-UiO-66. Para determinar si este catalizador es adecuado para llevar el proceso one-pot en dos etapas se debe realizar un balance entre la mejora que se obtiene en la segunda etapa, y el empeoramiento de los resultados para la reacción de esterificación (I etapa). Como se puede observar en la Figura 4.11., y en la Tabla 4.7. entrada 2, utilizando el Zr-MOF-808 como catalizador se consigue completar el proceso one pot tras 26 horas de reacción, consiguiéndose un rendimiento final a GVL del 91%. Si se comparan estos resultados con los obtenidos con el Zr-UiO-66 se puede ver como utilizando Zr-MOF-808 los resultados para la reacción en one-pot son mucho mejores. Por lo tanto, se puede afirmar que este catalizador es mas adecuado para llevar a cabo el proceso que el UiO-66, ya que es capaz de catalizar las dos etapas existentes con relativa efectividad.

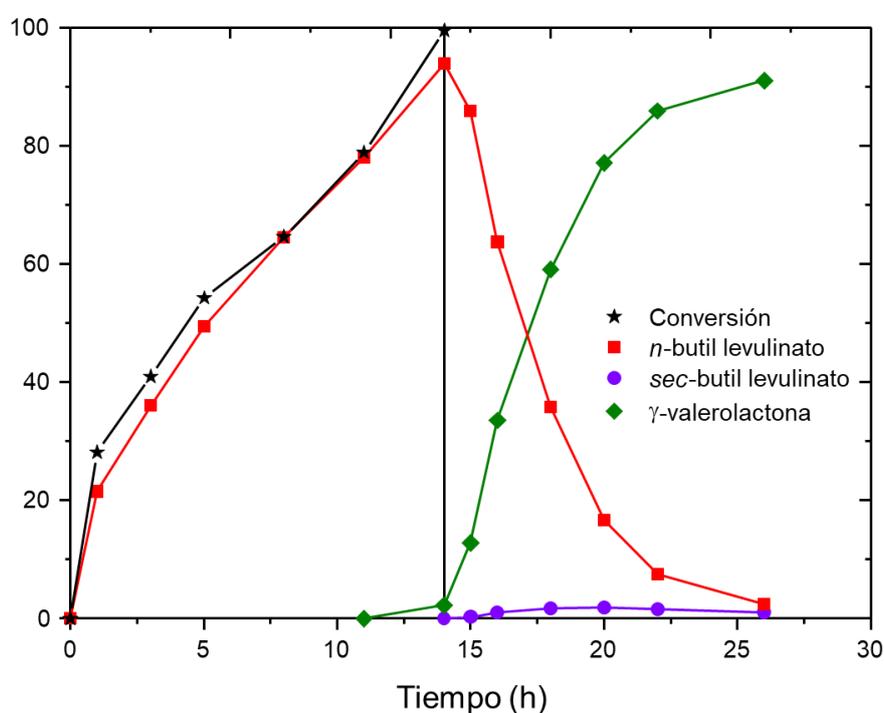


Figura 4.11. Conversión y rendimientos hacia los productos para el proceso one-pot en dos etapas utilizando el Zr-MOF-808. La línea vertical indica el momento en el que se añadió el 2-butanol para comenzar con la segunda etapa.

Para continuar con la búsqueda del catalizador ideal para este proceso se han estudiado las propiedades catalíticas que tienen otros catalizadores derivados del MOF-808. En el estudio de las etapas por separado se ha visto que si se trabaja con un MOF-808 con una SBU basada en átomos de hafnio en lugar de circonio los resultados mejoran para ambas reacciones, por lo que es de esperar que para el proceso en one-pot también influya de manera positiva. Como se puede ver en la Figura 4.12. utilizando como catalizador Hf-MOF-808 se consiguen mejorar las dos etapas del proceso y disminuir el tiempo de reacción respecto a los resultados que se obtienen con el Zr-MOF-808. Si comparamos los resultados obtenidos con ambos catalizadores (Figura 4.11. y Figura 4.12.), se puede ver que la duración de la etapa de esterificación del AL se reduce de 14 h a 11 h al pasar del catalizador de Zr al de Hf. Además, mientras que con el Zr-MOF-808 se necesita un tiempo de 26 horas para completar todo el proceso y obtener un rendimiento de reacción hacia GVL superior al 90%, utilizando el Hf-MOF-808, este tiempo de reacción se reduce a 23 h. Por tanto se puede afirmar que utilizar como catalizador Hf-MOF-808 supone una mejora para el proceso en one pot.

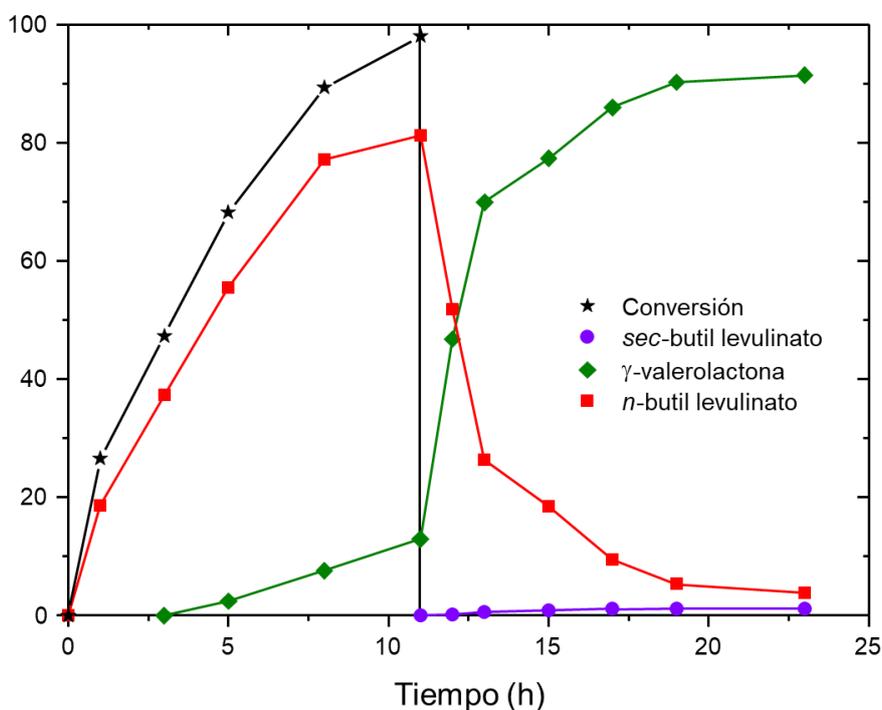


Figura 4.12. Conversión y rendimientos hacia los productos para el proceso one-pot en dos etapas utilizando el Hf-MOF-808. La línea vertical indica el momento en el que se añadió el 2-butanol para comenzar la segunda etapa.

La otra opción dentro de los catalizadores derivados del MOF-808 es trabajar con materiales que han sufrido un proceso de sulfatación sobre su SBU. De esta forma, se han realizado ensayos con dos lotes de Zr-MOF-808-SO₄ con diferente grado de sulfatación. Como ya se ha explicado, la sulfatación provoca un aumento de la acidez de Brönsted del material, por lo que es de esperar que la primera etapa suceda de manera muy rápida, mientras que la segunda etapa donde se lleva a cabo la reacción MPV se verá afectada en mayor o menor medida. Utilizando el catalizador con menor grado de sulfatación (Zr-MOF.808-0.99SO₄) los resultados del proceso one-pot mejoran, ya que a las 19 horas se consigue un rendimiento hacia GVL del 96%. En cambio, si continuamos aumentando la sulfatación del material hasta llegar al Zr-MOF-808-2.22SO₄, sucede lo contrario, los resultados para el proceso en conjunto empeoraran. Como se puede ver en la Figura 4.13 apartado *b*, utilizando el catalizador con mayor grado de sulfatación conseguimos que la primera etapa funcione de manera muy rápida, pero la reacción MPV se ve tan afectada que no compensa para el proceso en su conjunto. Estos resultados muestran la importancia de encontrar el mejor compromiso posible entre acelerar la etapa de esterificación (aumentando la acidez de Brönsted) sin disminuir demasiado las prestaciones del catalizador en la segunda etapa de MPV.

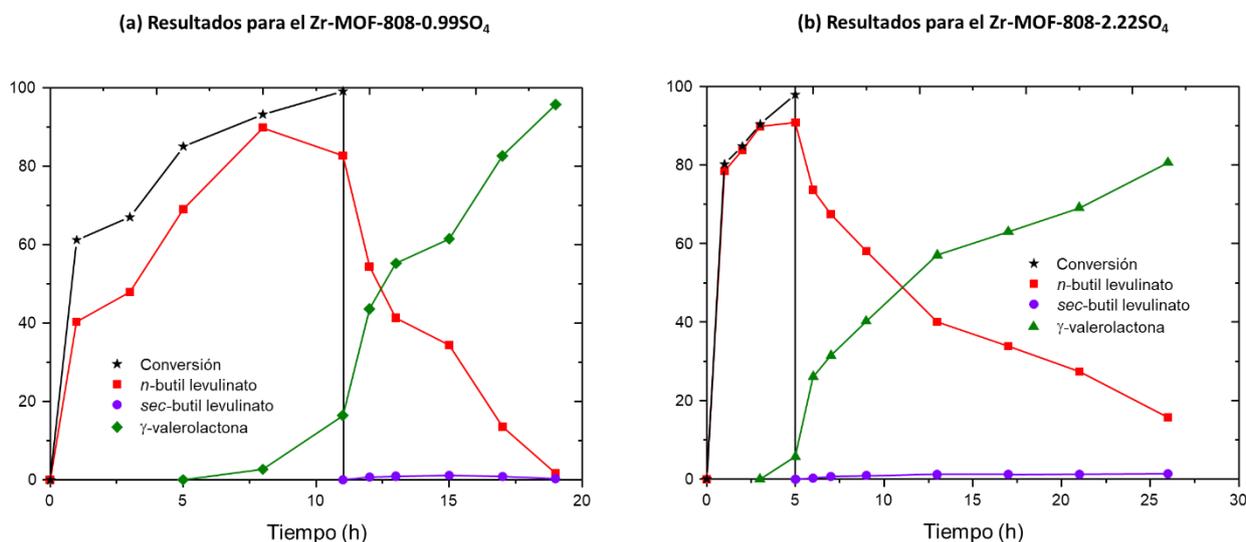


Figura 4.13. Resultados del proceso one-pot para los Zr-MOF-808 sulfatados; (a) Zr-MOF-808-0.99SO₄, (b) Zr-MOF-808-2.22SO₄. La línea vertical indica el momento en el que se añadió el 2-butanol para comenzar con la segunda etapa.

A la hora de escoger uno de estos catalizadores como el más adecuado para llevar a cabo el proceso en one pot se puede destacar al Hf-MOF-808 y al Zr-MOF-808-0.99SO₄. Ambos catalizadores consiguen rendimientos hacia GVL superiores al 90% en un menor tiempo que el resto (23 horas y 19 horas respectivamente). Para determinar cual de los dos catalizadores es el mas adecuado para el proceso habría que realizar otros estudios posteriores que incluyan factores como su reuso, la estabilidad tras la reacción, el estudio del lixiviado del metal, reacciones secundarias o la perdida de los grupos sulfato anclados para el caso del Zr-MOF-808-0.99SO₄.

Tabla 4.7. Resultados del proceso one pot-dos etapas para la síntesis de γ -valerolactona

Entrada	Catalizador	Tiempo [h]	Relación molar I etapa	Relación molar II etapa	Mol % Metal ^[a]	Conv. [%]	Rendimiento [%]		
							n-butyl levulinato	sec-butyl levulinato	GVL
1	Zr-UiO-66	26	1:6	1:22	18.7	100	87	4	8
2	Zr-MOF-808	26	1:6	1:22	18.7	100	3	1	91
3	Hf-MOF-808	23	1:6	1:22	18.7	100	4	1	91
4	Zr-MOF-808-0.99SO ₄	19	1:6	1:22	18.7	100	2	0	96
5	Zr-MOF-808-2.22SO ₄	26	1:6	1:22	18.7	100	16	2	81

[a] El mol % M ha sido calculado a partir de los datos del contenido metálico obtenido por TGA.

4.2.4. Reaccion Meerwein-Pondorf-Verley del ácido levulínico para obtener γ -valerolactona

En último lugar se ha estudiado la actividad catalítica que presentan los catalizadores utilizados en este estudio para llevar a cabo la reacción MPV partiendo del ácido levulínico y utilizando 2-butanol. En las investigaciones realizadas hasta la fecha para obtener GVL por vía de reducción MPV, uno de los principales problemas es la baja actividad que presentan muchos catalizadores para realizar la reacción partiendo directamente del AL, lo que obliga a obtener previamente ésteres derivados de este. La

intención de este apartado es averiguar el funcionamiento de esta reacción directa, y determinar si los materiales utilizados son capaces de catalizar la reacción en cuestión con mayor o menor éxito.

Las condiciones de reacción para llevar a cabo los ensayos se han fijado en base a los resultados para la reacción MPV obtenidos en el apartado 4.2.2. Todos los experimentos se han llevado a cabo activando previamente el catalizador, el exceso de alcohol con el que se ha trabajado se corresponde con una relación molar ácido levulínico:2-butanol de 1:22, y la carga de catalizador se ha mantenido en 18.7 mol % M (M=Zr ó Hf).

Por continuar con el mismo orden que en los apartados anteriores, el primer punto a tratar es la comparación de los resultados obtenidos para la reacción con el Zr-UiO-66 y el Zr-MOF-808. Como se puede ver en la Figura 4.14. apartados *a* y *b*, el Zr-MOF-808 es el mejor catalizador para llevar a cabo la reacción. Utilizando este catalizador se consigue una conversión del 100% y un rendimiento hacia GVL del 97% tras 70 horas de reacción (Tabla 4.8., entrada 2). En cambio, si la reacción se lleva a cabo con el UiO-66 durante el mismo tiempo la conversión del ácido levulínico se ve reducida a un 67% y el rendimiento hacia GVL disminuye hasta solo un 10% (Tabla 4.8. entrada 1). Por ello, el UiO-66 queda descartado como catalizador para esta reacción MPV.

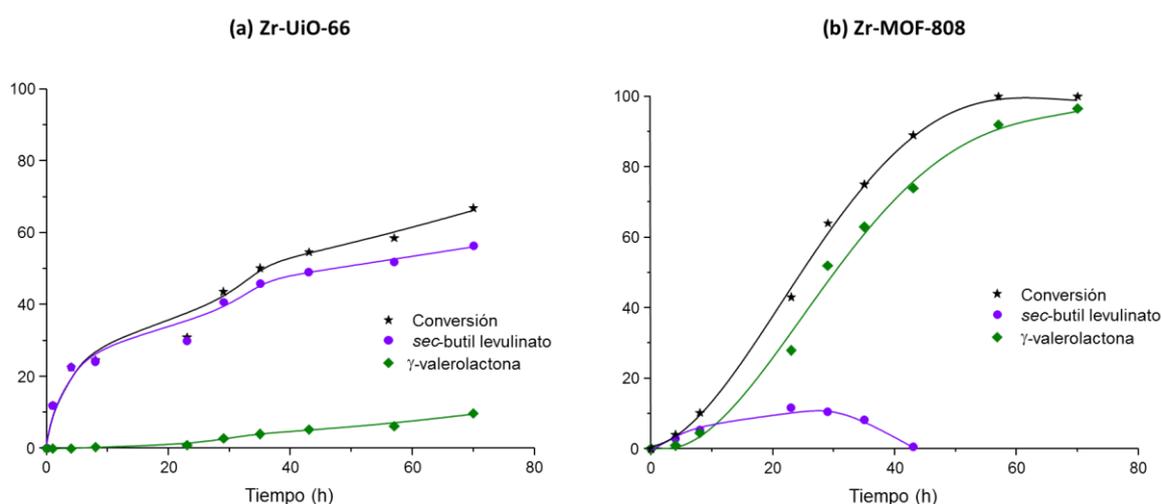


Figura 4.14. Resultados de la reacción Meerwein-Ponndorf-Verley a partir del ácido levulínico utilizando como catalizador (a) Zr-UiO-66, y (b) Zr-MOF-808.

Continuando con el estudio, se han llevado a cabo ensayos con los catalizadores de Zr-MOF-808 sulfatados. Como se ha visto anteriormente, el proceso de sulfatación aumenta la acidez de Brönsted del material, por lo que es de esperar que la actividad catalítica para la reacción MPV disminuya. En la figura 4.15., apartados *c* y *d*, se muestran los resultados obtenidos utilizando los dos lotes de Zr-MOF-808-SO₄. Si estos datos son comparados con los resultados del Zr-MOF-808 sin sulfatar anteriormente citados, se puede ver que la actividad catalítica empeora cuando utilizamos los materiales tras el proceso de sulfatación. Además, si comparamos los resultados de los dos lotes de catalizador sulfatado se puede ver como la actividad catalítica decae conforme aumenta el grado de sulfatación del material (Tabla 4.8., entradas 4 y 5). Por este motivo, se puede decir que los catalizadores Zr-MOF-808-SO₄ no son los más adecuados para llevar a cabo esta reacción.

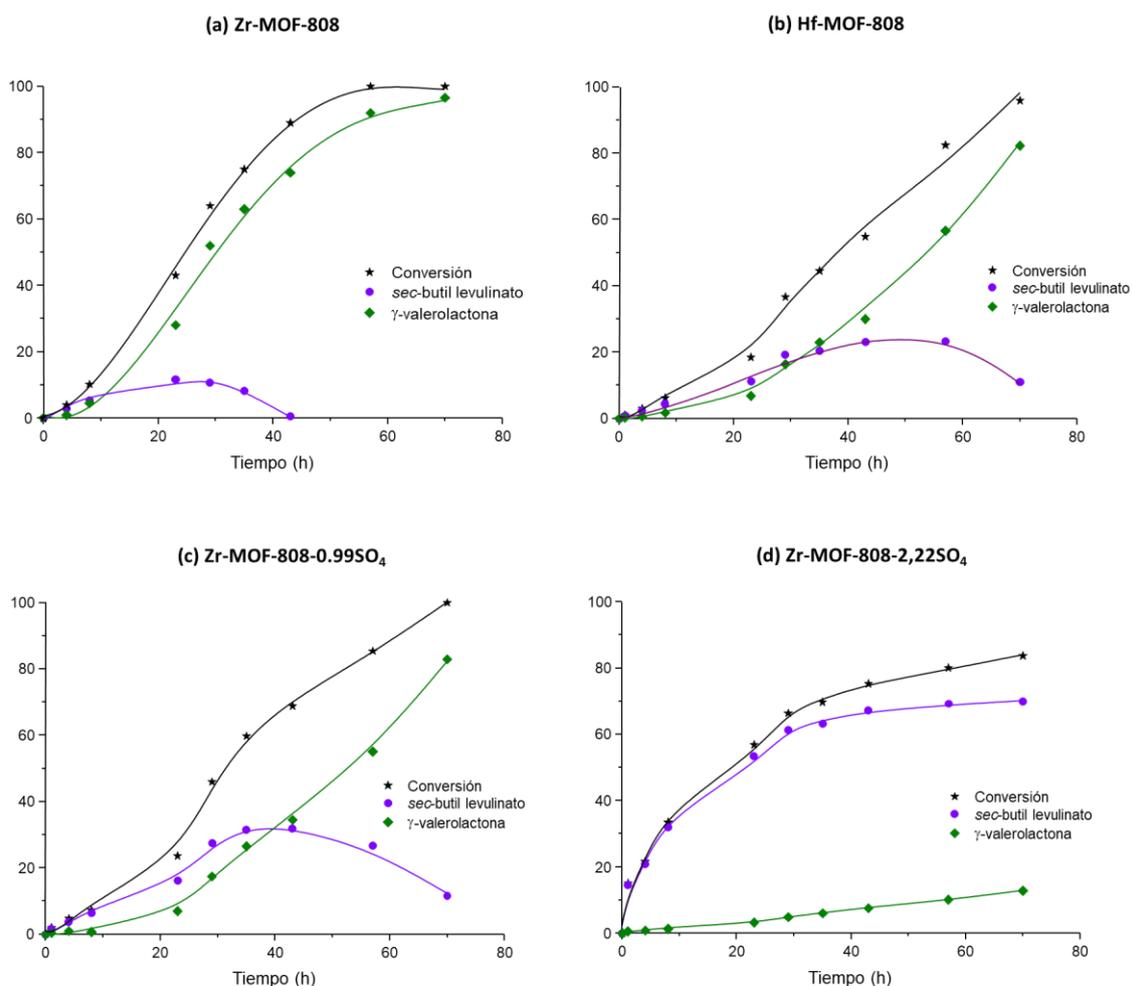


Figura 4.15. Resultados de la reacción Meerwein-Pondorf-Verley con los catalizadores (a) Zr-MOF-808, (b) Hf-MOF-808, (c) Zr-MO-808-0,99SO₄ y (d) Zr-MOF-808-2.22SO₄.

En vista a los resultados obtenidos en el apartado 4.2.2., se piensa que para esta reacción MPV utilizar como catalizador Hf-MOF-808 mejorará la actividad catalítica respecto al catalizador Zr-MOF-808. Los resultados obtenidos en este apartado muestran que esto no sucede así. Comparando las conversiones y rendimientos que se obtienen con el Zr-MOF-808 y el Hf-MOF-808 (Figura 4.5. apartados a y b) se puede observar como trabajar con MOFs de hafnio supone un descenso de la actividad catalítica, lo cual contrasta con lo esperado. Este resultado no tiene una explicación única, sino que deben de existir diversos factores a tener en cuenta que condicionen la actividad catalítica en la reacción.

Tabla 4.8. Resultados de la reacción Meerwein-Ponndorf-Verley a partir de ácido levulínico para la síntesis de γ -valerolactona. $T=130^{\circ}\text{C}$.

Entrada	Catalizador	Tiempo [h]	Relación molar	Mol % Metal ^[a]	Conv. [%]	Rendimiento [%]		
						acetal	sec-butil levulinato	GVL
1	Zr-UiO-66	70	1:22	18.7	67	1	56	10
2	Zr-MOF-808	70	1:22	18.7	100	3	0	97
3	Hf-MOF-808	70	1:22	18.7	96	3	11	82
4	Zr-MOF-808-0.99SO ₄	70	1:22	18.7	100	5	12	83
5	Zr-MOF-808-2.22SO ₄	70	1:22	18.7	84	1	70	13

[a] El mol % M ha sido calculado a partir de los datos del contenido metálico obtenido por TGA.

4.2.5. Estudio del reuso y la estabilidad del catalizador

Para completar la investigación y acercarnos hacia la aplicabilidad del proceso es necesario estudiar los resultados obtenidos durante las sucesivas reutilizaciones del catalizador e investigar su estabilidad mediante DRX. Este estudio del catalizador se ha llevado a cabo para la conversión directa de ácido levulínico a GVL en una sola etapa, y utilizando como catalizador Zr-MOF-808.

Para comprobar que es posible la utilización del catalizador durante varios ciclos de reacción se han llevado a cabo tres usos de este y se han comparado los resultados catalíticos obtenidos pasadas 23 horas de reacción (con conversiones cercanas al 40%, lo que permite una comparación adecuada de la actividad relativa del catalizador fresco y usado). Como se puede comprobar en la Figura 4.16., la actividad del catalizador disminuye ligeramente entre el primer y el segundo uso, y posteriormente se mantiene prácticamente constante. Esta desactivación inicial probablemente se debe a la adsorción de reactivos y productos de reacción sobre la superficie del catalizador, que no se eliminan completamente durante la etapa intermedia de lavado, y bloquean progresivamente los centros activos del material.

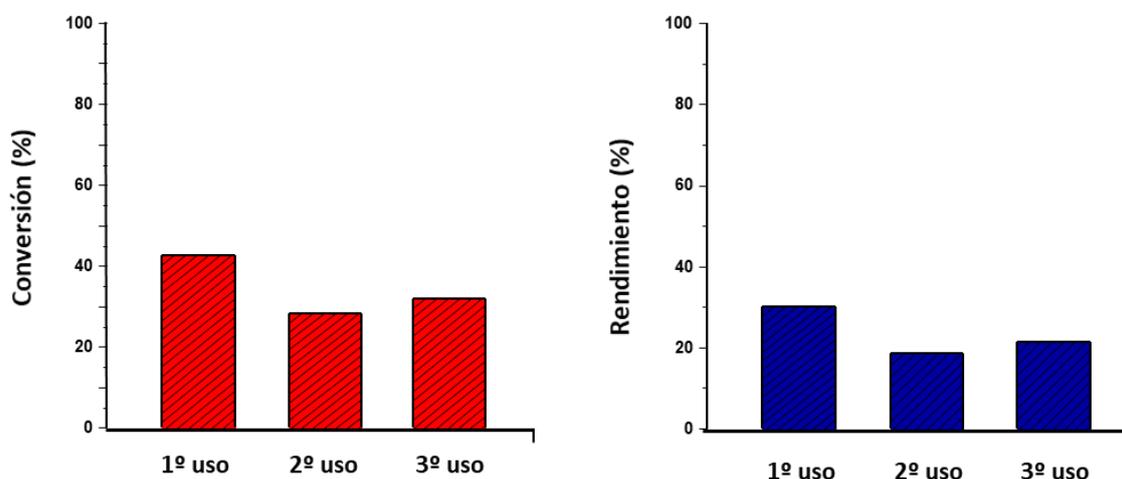


Figura 4.16. Conversión y rendimiento a GVL de los tres usos del catalizador a las 23 horas de reacción.

A la hora de estudiar la estabilidad del Zr-MOF-808 tras su uso en la reacción se han realizado ensayos de difracción de rayos X con porta de fondo cero del catalizador fresco y después de realizar tres usos. Como se muestra en la Figura 4.18. ambos difractogramas son similares por lo que se puede decir que el catalizador es estable y mantiene su estructura cristalina tras su uso.

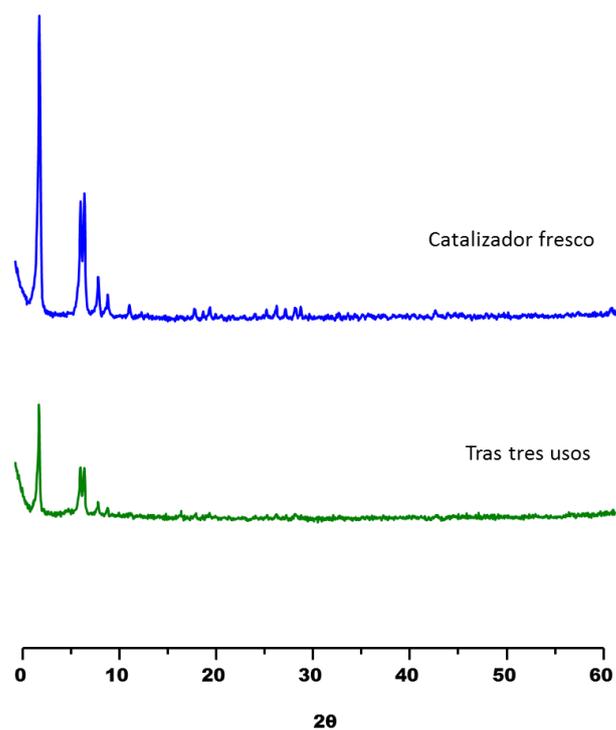


Figura 4.17. Difractogramas del Zr-MOF-808 fresco y tras tres usos para la reacción MPV partiendo de ácido levulínico.

5. CONCLUSIONES

Durante este trabajo se ha realizado una investigación para la obtención de GVL por vía reducción MPV partiendo del ácido levulínico y utilizando como catalizadores MOFs basados en circonio y hafnio. Se han estudiado diferentes rutas, que abarcan desde una ruta llevada a cabo en dos etapas independientes, un proceso en one-pot de las dos etapas y la posibilidad de realizar el proceso en una sola etapa. Para todas estas opciones se han utilizado los catalizadores propuestos en este trabajo y se ha demostrado su mayor o menor efectividad para llevar a cabo estos procesos.

Para llevar a cabo la reacción de esterificación de AL están implicados tanto centros ácidos de Brønsted como centros ácidos de Lewis. En el caso del UiO-66, la elevada fortaleza de sus centros ácidos de Brønsted hace que estos sean los centros más efectivos para catalizar la reacción de esterificación. En cambio, en el caso del MOF-808 sucede lo contrario; los centros ácidos de Brønsted son demasiado débiles, por lo que la reacción se cataliza de forma más eficiente a través de sus centros ácidos de Lewis. En el estudio se ha visto que la pre-activación térmica del material es un factor decisivo para esta reacción, ya que permite la interconversión entre uno y otro tipo de centros y, por tanto, la modulación de su actividad como catalizador ácido.

Para mejorar los resultados obtenidos con el MOF-808 se ha propuesto trabajar con modificaciones de este materiales. Con los materiales Zr-MOF-808-SO₄ se consigue mejorar en gran medida la actividad catalítica para la esterificación, debido al aumento en la fuerza ácida de Brønsted que supone anclar grupos sulfato sobre la SBU del MOF. El uso de un MOF-808 basado en hafnio también se ha visto que acelera la formación del *n*-butil levulinato, aunque también se observa la formación de GVL como subproducto.

La reacción MPV por su parte se ve catalizada por la presencia de centros ácidos de Lewis, donde la reacción tiene lugar mediante la formación de un estado de transición en donde ambos reactivos están coordinados al mismo centro activo. En el estudio se han conseguido resultados mucho mejores para esta reacción utilizando el MOF-808 en lugar del UiO-66. Esto es debido, a que en el UiO-66 el número de centros ácidos Lewis accesibles están asociados a la presencia de defectos de ligando. La cuantificación de este tipo de defectos indica que en el material estudiado sólo un 19% del total de centros Zr⁴⁺ del catalizador son accesibles. En cambio, en el MOF-808, todos los centros ácidos de

Lewis son accesibles tras la eliminación de los ligandos formato usados durante la síntesis. Por otra parte, el UiO-66 presenta un sistema de poros de menor tamaño que el MOF-808, lo que limita la accesibilidad y dificulta la formación de este estado de transición de la reacción MPV.

Otros catalizadores del tipo MOF-808 también han sido estudiados. Con el Hf-MOF-808 se ha visto como los resultados mejoran para la reacción MPV, pero en cambio, utilizando como catalizador Zr-MOF-808 sulfatado la actividad catalítica para la reacción MPV se ve disminuida. Esta disminución de actividad para la reacción de MPV puede ser debida al aumento de la acidez de Brønsted del material (que facilita otras reacciones secundarias, como acetalización o transesterificación), así como al impedimento estérico de los grupos sulfato, que dificulta la formación del estado de transición cíclico.

En base a estos resultados, se ha estudiado la efectividad de los catalizadores para el proceso en one pot. Como se ha visto, el UiO-66 no es un catalizador apto para este tipo de proceso, debido a la escasa actividad que tiene para realizar la MPV. En cambio, los materiales MOF-808 han demostrado tener una capacidad mucho mayor para catalizar ambas etapas del proceso de una manera equilibrada. Utilizar Zr-MOF-808-SO₄ puede suponer una mejora en el proceso, pero hay que controlar muy bien el grado de sulfatación, porque un grado muy alto puede repercutir de manera negativa al proceso en conjunto. Por otra parte, con el catalizador Hf-MOF-808 también se ha observado una ligera mejoría en las dos etapas del proceso.

Para completar el estudio catalítico se han llevado a cabo ensayos para la reacción MPV directa del AL hacia GVL. Cuando analizamos los resultados obtenidos durante el proceso y los comparamos con los resultados obtenidos para la reacción MPV partiendo del éster, se puede preveer que ambos serán similares. Esto, efectivamente se cumple para el caso del UiO-66 y el MOF-808, y para el caso del MOF-808 sulfatado. En cambio, cuando utilizamos el Hf-MOF-808 para esta reacción los resultados de la actividad como catalizador son menores que los que se obtienen para el Zr-MOF-808. Esto pone de manifiesto la complejidad del proceso, que no tiene una solución sencilla, sino que una cantidad de factores son puestos en juego para mejorar y optimizar el proceso.

Para finalizar la investigación se han estudiado algunos factores importantes para la utilidad del proceso. Se ha demostrado que el catalizador es estable durante sucesivos usos y que además la actividad catalítica se mantiene en gran medida durante ellos.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Anastas, P. T., & Kirchoff, M. M. (2002). Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35(9), 686–694.
- [2]. Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, New York, 30
- [3] Anastas, P. T., Kirchoff, M. M., & Williamson, T. C. (2001). Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis A: General*, 221(1–2), 3–13.
- [4] Horváth, I. T., & Anastas, P. T. (2007, June). Innovations and green chemistry. *Chemical Reviews*, 107(6), 2169–2173.
- [5] Balat, M. (2011). Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion And Management*, 52(2), 858-875.
- [6] Lange, J. (2007). Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biofuels, Bioproducts And Biorefining*, 1(1), 39-48.
- [7] Saidur, R., Abdelaziz, E., Demirbas, A., Hossain, M., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2262-2289.
- [8] Huber, G., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, 106(9), 4044-4098.
- [9] Williams, P., & Laurens, L. (2010). Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: Review & analysis of the biochemistry, energetics & economics. *Energy & Environmental Science*, 3(5), 554.
- [10] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358-3393.
- [11] Chen, H., Liu, J., Chang, X., Chen, D., Xue, Y., & Liu, P. et al. (2017). A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. *Fuel Processing Technology*, 160, 196-206.
- [12] Ma, F., Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production: A review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
- [13] Tuck, C., Perez, E., Horvath, I., Sheldon, R., & Poliakoff, M. (2012). Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste. *Science*, 337(6095), 695-699.

- [14] Bozell, J., & Petersen, G. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry*, 12(4), 539-554.
- [15] Clark, J., Budarin, V., Deswarte, F., Hardy, J., Kerton, F., & Hunt, A. et al. (2006). Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future. *Green Chemistry*, 8(10), 853-860.
- [16] U.S. Department of Energy. (2004). *Top Value Added Chemicals From Biomass Volume 1 - Results of Screening for Potential Candidates From Sugars and Synthesis Gas*. Washington DC.
- [17] Arias Carrascal, K. (2016). *Obtención de productos químicos y biocombustibles a partir de la Biomasa: Transformación de 5-Hidroximetilfurfural mediante catalizadores heterogéneos*. (Doctorado) Instituto de Tecnología Química.
- [18] Corma, A., Iborra, S., & Velty, A. (2007). Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews*, 107(6), 2411-2502.
- [19] Kang, S., Fu, J., & Zhang, G. (2018). From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 94, 340-362.
- [20] Rackemann, D., & Doherty, W. (2011). The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. *Biofuels, Bioproducts And Biorefining*, 5(2), 198-214.
- [21] Morone, A., Apte, M., & Pandey, R. (2015). Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 51, 548-565.
- [22] Alonso, D., Wettstein, S., & Dumesic, J. (2013). Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, 15(3), 584-595.
- [23] Yan, K., Yang, Y., Chai, J., & Lu, Y. (2015). Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 292-304.
- [24] Wright, W., & Palkovits, R. (2012). Development of Heterogeneous Catalysts for the Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. *Chemsuschem*, 5(9), 1657-1667.
- [25] Wang, J., Jaenicke, S., & Chuah, G. (2014). Zirconium–Beta zeolite as a robust catalyst for the transformation of levulinic acid to γ -valerolactone via Meerwein–Ponndorf–Verley reduction. *RSC Adv.*, 4(26), 13481-13489.
- [26] Rojas-Buzo, S., García-García, P., & Corma, A. (2018). Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Derived Carbonyls over Hafnium-Based Metal-Organic Framework. *ChemsusChem*, 11(2), 432-438.

- [27] Yaghi, O. M., & Li, H. (1995). *Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels*. *Journal of the American Chemical Society*, 117(41), 10401–10402.
- [28] Luz Mínguez, I. (2014). *Materiales metal orgánicos estructurados como catalizadores heterogeneos* (Doctorado). Instituto de Tecnología Química.
- [29] James, S. (2003). Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 32(5), 276-288.
- [30] Furukawa, H., Cordova, K., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. (2013). The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444.
- [31] Rowsell, J., & Yaghi, O. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous And Mesoporous Materials*, 73, 3-14.
- [32] Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. (2008). High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂Capture. *Science*, 319(5865), 939-943.
- [33] Tranchemontagne, D., Hunt, J., & Yaghi, O. (2008). Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*, 64(36), 8553-8557.
- [34] Stock, N., & Biswas, S. (2011). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*, 112(2), 933-969.
- [35] Li, J.R., Sculley, J., Zhou, H., (2011). Metal-Organic Frameworks for Separations. *Chemical Reviews*, 112, 869-932.
- [36] Farha, O., Eryazici, I., Jeong, N., Hauser, B., Wilmer, C., & Sarjeant, A. et al. (2012). Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?. *Journal Of The American Chemical Society*, 134(36), 15016-15021.
- [37] Murray, L., Dinca, M., & Long, J. (2009). Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Chem Soc Rev.*, (39), 1294-1314.
- [38] Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keefe, M., & Yaghi, O. (2002). Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science*, 295, 469-472.
- [39] Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., & Henry, M. et al. (2004). A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chemistry - A European Journal*, 10, 1373-1382.

- [40] 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.
- [41] Jiang, J., Gándara, F., Zhang, Y. B., Na, K., Yaghi, O. M., & Klemperer, W. G. (2014). *Superacidity in sulfated metal-organic framework-808*. *Journal of the American Chemical Society*, 136(37), 12844–12847
- [42] Lee, J., Farha, O., Roberts, J., Scheidt, K., Nguyen, S., & Hupp, J. (2009). Metal–organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1450-1459.
- [43] Corma, A., García, H., & Llabrés i Xamena, F. (2010). Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 110, 4606-4655.
- [44] Gascon, J., Corma, A., Kapteijn, F., & Llabrés i Xamena, F. (2013). Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis?. *ACS Catalysis*, 4, 361-378.
- [45] Rogge, S., Bavykina, A., Hajek, J., Garcia, H., Olivos-Suarez, A., & Sepúlveda-Escribano, A. et al. (2017). Metal–organic and covalent organic frameworks as single-site catalysts. *Chemical Society Reviews*, 46(11), 3134-3184.
- [46] Ma, L., Falkowski, J. M., Abney, C., & Lin, W. (2010). A series of isorecticular chiral metal-organic frameworks as a tunable platform for asymmetric catalysis. *Nature Chemistry*, 2(10), 838–846
- [47] Rösler, C., & Fischer, R. A. (2015, January 14). *Metal-organic frameworks as hosts for nanoparticles*. CrystEngComm. Royal Society of Chemistry.
- [48] Cavka, J., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., & Lillerud, K. (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal Of The American Chemical Society*, 130(42), 13850-13851.
- [49] Ramsahye, N., Gao, J., Jobic, H., Llewellyn, P., Yang, Q., & Wiersum, A. et al. (2014). Adsorption and Diffusion of Light Hydrocarbons in UiO-66(Zr): A Combination of Experimental and Modeling Tools. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 118(47), 27470-27482.
- [50] Trickett, C., Gagnon, K., Lee, S., Gándara, F., Bürgi, H., & Yaghi, O. (2015). Definitive Molecular Level Characterization of Defects in UiO-66 Crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(38), 11162-11167. doi: 10.1002/anie.201505461
- [51] Caratelli, C., Hajek, J., Cirujano, F., Waroquier, M., Llabrés i Xamena, F., & Van Speybroeck, V. (2017). Nature of active sites on UiO-66 and beneficial influence of water in the catalysis of Fischer esterification. *Journal Of Catalysis*, 352, 401-414.

- [52] Cirujano, F., Corma, A., & Llabrés i Xamena, F. (2015). Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs. *Chemical Engineering Science*, 124, 52-60.
- [53] Valenzano, L., Civalleri, B., Chavan, S., Bordiga, S., Nilsen, M., & Jakobsen, S. et al. (2011). Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chemistry Of Materials*, 23(7), 1700-1718.
- [54] Mautschke, H., Drache, F., Senkovska, I., Kaskel, S., & Llabrés i Xamena, F. (2018). Catalytic properties of pristine and defect-engineered Zr-MOF-808 metal organic frameworks. *Catalysis Science & Technology*, 8(14), 3610-3616.
- [55] Furukawa, H., Gándara, F., Zhang, Y., Jiang, J., Queen, W., Hudson, M., & Yaghi, O. (2014). Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. *Journal Of The American Chemical Society*, 136(11), 4369-4381.
- [56] Klet, R., Liu, Y., Wang, T., Hupp, J., & Farha, O. (2016). Evaluation of Brønsted acidity and proton topology in Zr- and Hf-based metal–organic frameworks using potentiometric acid–base titration. *Journal Of Materials Chemistry A*, 4(4), 1479-1485.