

ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА НА Pt- И Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© Е. А. Ролдугина¹, С. В. Кардашев¹, А. Л. Максимов^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2
E-mail: rolduginakate@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 мая 2023 г.

После доработки 15 ноября 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Синтезированы Pt- и Pd-содержащие катализаторы на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) с отношением Si/Al, равным 10. Катализаторы исследованы в процессе гидрирования фурфурола в водной среде при давлении водорода 1–5 МПа в интервале температур 100–200°C. Установлено, что фурфурол при температуре 100°C превращался преимущественно в фурфуриловый спирт, при 200°C — в циклопентанон (3 МПа H₂, 1 ч). В присутствии катализатора Pd/Al-HMS показано, что при увеличении начального давления водорода или концентрации катализатора возрастали конверсия и селективность образования тетрагидрофурфурилового спирта (100°C, 1 ч). Установлено, что Pd/Al-HMS более активен в гидрировании фурфурола в водной среде — в интервале температур 150–200°C в его присутствии достигнута практически полная конверсия фурфурола, при использовании Pt/Al-HMS конверсия не превысила 23% (3 МПа H₂, 1 ч).

Ключевые слова: гидрирование; фурфурол; мезопористые алюмосиликаты; палладий; платина

DOI: 10.31857/S004446182311004X; EDN: LBHLMV

В процессах гидролиза и дегидратации сахаров, входящих в состав растительной биомассы, может быть получен ряд полупродуктов (фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, левулиновая кислота и др.), которые рассматриваются в качестве сырья для получения широкого спектра соединений, находящихся применение в различных отраслях промышленности — при производстве топлив, пестицидов, полимеров, в парфюмерной и фармацевтической индустрии [1].

Одним из основных методов переработки фурфурола является процесс гидрирования, в результате которого могут быть получены ценные химические соединения — фурфуриловый спирт, циклопентанон, тетрагидрофурфуриловый спирт, 1,4-пентандиол [2]. Исследования в этой области направлены на разработку многофункциональных катализаторов, способных обеспечить высокую селективность процесса и степень превращения фурфурола. В качестве носителей для катализаторов используют материалы,

обладающие как кислотными, так и основными свойствами (ZSM-5, Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, ZnO, MgO и др. [3, 4]). В присутствии носителей, характеризующихся высокой концентрацией и большой силой кислотных центров, например цеолитов, может быть затруднена десорбция промежуточных продуктов превращения компонентов биосырья, что приводит к интенсивному протеканию побочных процессов конденсации, алкилирования и коксообразования [5, 6]. В связи с этим при переработке высокорекреационноспособных оксигенатов, образующихся в ходе гидролиза сахаридов биомассы, возможно образование олигомерных продуктов. Наличие в носителе мезопористой структуры позволяет облегчить доступ крупных молекул сырья к активным центрам катализатора, способствует массопереносу и увеличению каталитической активности. Мезопористые алюмосиликаты Al-HMS, обладающие высокой удельной площадью поверхности и преимущественно слабыми кислотными центрами [7], могут

быть применены в качестве носителей катализаторов гидрирования фурфурола.

В качестве активного компонента катализаторов используют благородные (Pt, Pd, Ru) и переходные (Cu, Co, Ni) металлы [4, 8]. По сравнению с катализаторами, содержащими переходные металлы, катализаторы на основе благородных металлов зачастую демонстрируют более высокую активность в относительно мягких условиях [4]. Ужесточение условий (повышение давления, температуры реакции и др.) может приводить к протеканию гидрирования по нескольким параллельным маршрутам (гидрогенолиз C—O-связи, декарбонилирование, гидрирование, раскрытие фуранового кольца и т. д.), газо- и коксообразованию, что снижает селективность процесса и приводит к дезактивации катализатора [9, 10].

При создании катализатора для гидрирования фурфурола необходимо учитывать, что природа носителя и активной фазы в совокупности с подбором условий реакции и типа растворителя играет важную роль в обеспечении селективности процесса. Вода является распространенным, доступным и экологически безопасным растворителем для жидкофазного гидрирования фурфурола. К тому же она применяется в процессах получения фурфурола из растительного сырья, дальнейшее превращение фурфурола в водной среде позволит снизить затраты на его выделение. Молекулы воды могут участвовать в процессах переноса активированного водорода к адсорбированным молекулам фурфурола, снижая энергетический барьер реакции гидрирования карбонильной группы [11]. Также вода может участвовать в реакциях раскрытия и перегруппировки фуранового кольца, что открывает возможность получения из фурфурола ценных соединений, не содержащих гетероциклический фрагмент, например циклопентанола, пентандиолов различного строения и др. [12, 13].

Цель работы — оценка каталитической активности Pt- и Pd-содержащих катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) в гидрировании фурфурола в водной среде в мягких условиях.

Экспериментальная часть

Для синтеза мезопористого алюмосиликата Al-HMS готовили смесь, содержащую 0.01 моль втор-бутоксид алюминия (97%, кат. номер 2269-22-9, Sigma-Aldrich) в 35 мл изопропанола (ос.ч., ООО ТД «ХИММЕД») и 0.1 моль тетраэтоксисилана (99.99%, кат. номер 78-10-4, Sigma-Aldrich), затем к ней добавляли 40 мл воды, перемешивали

30 мин. Вода получена с использованием аппарата для дистилляции (Glaswarenfabrik Karl Hecht GmbH & Co KG). К раствору 0.025 моль гексадециламина (98%, кат. номер 143-27-1, Sigma-Aldrich) в смеси 29 мл изопропанола и 100 мл воды порционно прибавляли смесь соединений кремния и алюминия, после чего добавляли 40 мл дистиллированной воды, смесь перемешивали 6 ч и оставляли без перемешивания на 20 ч. Осадок отфильтровывали, сушили при комнатной температуре, затем при 100 и 300°C по 3 ч, прокаливали при циркуляции воздуха при 550°C 6 ч. Методика синтеза катализаторов включала пропитку материала носителя солью металла в избытке этанола с последующим удалением растворителя на ротонном испарителе. Для синтеза Pd/Al-HMS к раствору, содержащему PdCl₂ (≥59% Pd, ОАО «Аурат»), 2.1 мл 0.2 М HCl (35–38%, ос.ч., «Сигма Тек») и 30 мл этанола (ч.д.а., ООО «Иреа 2000»), при комнатной температуре прибавляли 0.4 г мезопористого алюмосиликата Al-HMS, смесь перемешивали в течение 12 ч. Для синтеза Pt/Al-HMS к раствору Pt(NH₃)₄Cl₂·H₂O (98%, кат. номер 108374-32-9, Sigma-Aldrich) в 30 мл этанола (ч.д.а., ООО «Иреа 2000») при комнатной температуре прибавляли 0.4 г мезопористого алюмосиликата Al-HMS, смесь перемешивали в течение 12 ч. После удаления растворителя образцы сушили при 85°C, затем восстанавливали в токе водорода в проточном реакторе при 250°C 1 ч и при 450°C 3 ч.

Общее количество кислотных центров носителя и катализаторов определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH₃) на прецизионном хемосорбционном анализаторе с детектором по теплопроводности Autosorb IQ (Quantachrome). Перед анализом образцы нагревали в токе гелия (марка А, ООО «ПГС-СЕРВИС ЛОГИСТИКА») до 450°C, выдерживали при этой температуре 60 мин. ТПД NH₃ (марка Ак, АО «Тольяттиазот») проводили в температурной области 50–700°C со скоростью нагрева измерительной ячейки 20 град·мин⁻¹. Обработку спектров производили с использованием программного пакета TPRWin software for ASiQ. Анализ катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли при помощи микроскопа LEO912 AB OMEGA (Carl Zeiss). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц производили с помощью программы Image ProPlus. Содержание металлов в катализаторе определяли спектральным атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе iCAP 6300 Radial View (Thermo Fisher Scientific Inc.). Изотермы адсорбции–десорбции азота были получены при $T = 77$ К с помощью прибора Gemini VII 2390

(Micromeritics). Перед анализом образцы дегазировали в вакууме с помощью прибора The VacPrep™ 061 (Micromeritics) при температуре 300°C в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности использовали метод Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений (p/p_0) 0.01–0.3. Объем пор и распределение пор по размерам определяли исходя из данных, относящихся к адсорбционной ветви изотермы, с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды. Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC (Rigaku). Дифрактограмму регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 10^\circ\text{--}100^\circ$ с использованием K_α -излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) медного анода. Исследования методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили с использованием спектрометра PHI 5500 Versaprobe-II (Physical Electronics). Для возбуждения фотоэлектронов использовано рентгеновское излучение алюминиевого анода ($Al K_\alpha = 1486.6 \text{ эВ}$). Отношение кремния к алюминию определяли с использованием энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра ARL QUANT>XEDXRF Analyzer (Thermo Fisher Scientific).

Каталитические эксперименты по гидрированию фурфурола (98%, кат. номер 78-10-498-01-1, ABCR) проводили в стальном автоклаве объемом 7 мл, снабженном магнитной мешалкой, в который помещали якорь магнитной мешалки и рассчитанные количества катализатора и модельной смеси, содержащей фурфурол и дистиллированную воду. Фурфурол предварительно перегоняли при 10 мм рт. ст. с отбором фракции 50–52°C. Автоклав герметизировали, продували и наполняли водородом (марка А, АО «МГПЗ») до заданного давления (1–5 МПа). Реакцию проводили при перемешивании со скоростью 950 об·мин⁻¹ при заданной температуре (100–200°C), контроль температуры осуществляли с помощью термодары. Время реакции составляло 1 ч. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры и раз-

герметизировали, пробу извлекали, катализатор отделяли от реакционной смеси центрифугированием.

Анализ жидких продуктов гидрирования проводили на хроматографе Кристаллюкс 4000 М (ООО «Мета-Хром»), снабженном пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой CP-Wax 52 CB с неподвижной жидкой фазой полиэтиленгликоль (размеры 25 м × 0.32 мм × 1.2 мкм, газ-носитель — гелий, деление потока 1:16, температура колонки 220°C, температура детектора 300°C, температура инжектора 300°C). Идентификацию продуктов проводили по масс-спектрам низкого разрешения, полученным методом газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием газового хроматографа GC-MS-QP2010NC Ultra (Shimadzu, Германия), оснащенного квадрупольным масс-спектрометрическим детектором QP2010 Ultra, капиллярной колонкой Agilent VF-624 MS (60 м × 0.32 мм × 1.8 мкм), при градиенте температуры термостата колонки 45°C (4 мин)–10 град·мин⁻¹–260°C (10 мин), температуре инжектора 250°C, делении потока 1:10, температуре интерфейса 260°C, температуре источника ионизации 200°C, энергии электронов источника ионизации 70 эВ и детектировании сигнала в режиме сканирования в диапазоне m/z 29–350; газ-носитель — гелий (1.0 мл·мин⁻¹), объем вводимой пробы 0.5 мкл.

Обсуждение результатов

Согласно данным ТПД NH_3 , носитель Al–HMS характеризуется наличием преимущественно слабых кислотных центров (рис. 1, а). Нанесение металлов привело к увеличению общего числа кислотных центров и появлению широких сигналов в области 200–400°C, соответствующих более сильным кислотным центрам (см. таблицу, рис. 1, а). Текстуальные характеристики мезопористого носителя Al–HMS (Si/Al = 10), Pt- и Pd-содержащих катализаторов на его основе приведены в таблице. Нанесение металлов привело к частичному снижению удельной площади поверхности. Для носителя и катализаторов харак-

Физико-химические характеристики носителя Al–HMS, Pt- и Pd-содержащих катализаторов на его основе

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Диаметр пор, нм	Общее число кислотных центров, ммоль·г ⁻¹ NH ₃
Al–HMS*	638	0.64	3.1	0.30
Pt/Al–HMS	472	0.53	3.1	0.36
Pd/Al–HMS	477	0.52	3.1	0.37

* Al–HMS — мезопористый алюмосиликат (Hexagonal Mesoporous Silica), Si/Al = 10. Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что молярное отношение Si/Al в носителе близко к теоретическому.

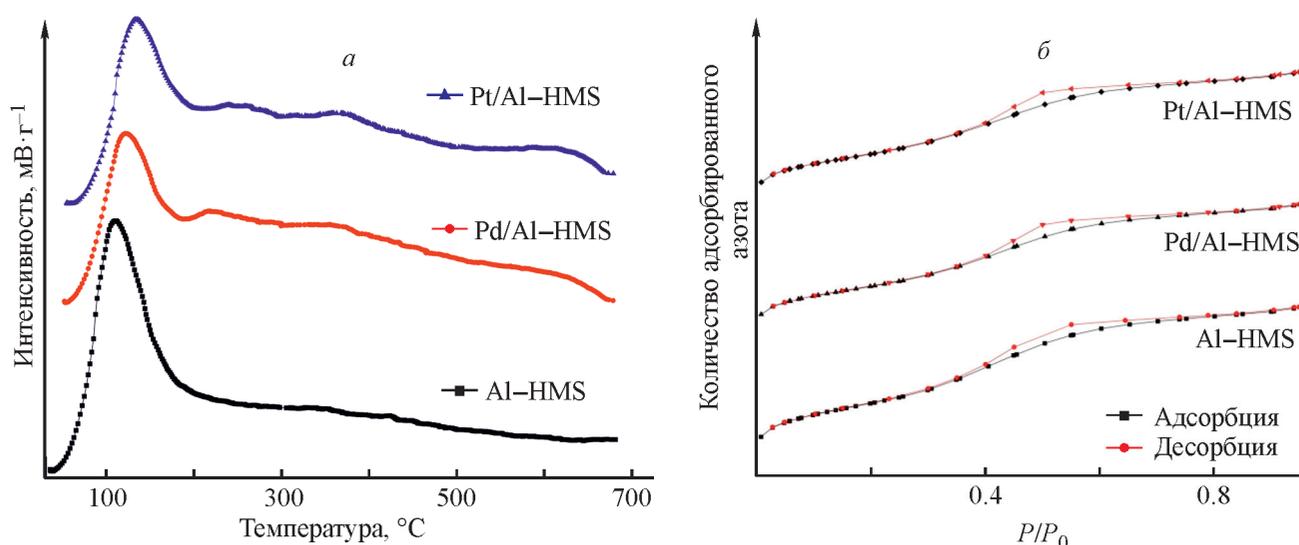


Рис. 1. Спектры ТПД NH_3 (а) и изотермы адсорбции–десорбции азота (б) мезопористого алюмосиликата Al-HMS (Hexagonal Mesoporous Silica), Pt- и Pd-содержащих катализаторов на его основе.

терна изотерма адсорбции–десорбции IV типа, форма кривой одинакова для всех образцов (рис. 1, б).

На рентгенограммах образцов присутствует широкий пик при $2\theta = 22^\circ$, характерный для аморфного оксида кремния [14] (рис. 2, а). На рентгенограмме Pd/Al-HMS видны рефлексы, соответствующие индексам Миллера кубической решетки металлического палладия — Pd(111) при 40.1° , Pd(200) при 46.7° , менее различимы сигналы Pd(220) при 68.2° , Pd(311) при 82.1° и Pd(222) при 86.6° [15]. На рентгенограмме Pt/Al-HMS наблюдались рефлексы Pt(111) при 39.6° , Pt(200) при 46.3° , Pt(220) при 67.4° , Pt(311) при 81.1° и Pt(222) при 85.8° [16], соответствующие кубической решетке металлической платины. В РФЭ-спектре Pd3d образца Pd/Al-HMS наблюдались компоненты с энергиями связи 335.6 и 336.9 эВ, соответствующие состояниям палладия $\text{Pd}^{03d_{5/2}}$ и $\text{Pd}^{03d_{3/2}}$, а также компоненты с максимумами 340.8 и 342.4 эВ, соответствующие $\text{Pd}^{2+_{5/2}}$ и $\text{Pd}^{2+_{3/2}}$ [17] (рис. 2, б). Спектр Pt4f образца Pt/Al-HMS содержал дублетные линии с энергиями связи 71.4 и 72.8 эВ, соответствующие состояниям платины $\text{Pt}^{04f_{7/2}}$ и $\text{Pt}^{2+4f_{7/2}}$ [18]. Также в спектре присутствовал пик Al2p, принадлежащий носителю и частично перекрывающий сигналы Pt4f (рис. 2, в). Согласно данным РФЭС, часть металлов в катализаторах находилась в окисленном состоянии Pt^{2+} и Pd^{2+} — около 20 и 36% соответственно.

Содержание платины и палладия в катализаторах, определенное методом АЭС-ИСП, составило 1.91 и 1.94 мас% соответственно. Согласно данным ПЭМ, на поверхности Pd/Al-HMS расположены частицы металла со средним размером 3–4 нм, также встречаются крупные частицы диаметром до 9 нм (рис. 3, а).

На поверхности Pt/Al-HMS расположены частицы металла со средним размером 4–6 нм, также встречаются более крупные частицы и агрегированные фрагменты диаметром до 50 нм (рис. 3, б).

Влияние начального давления водорода на конверсию и распределение продуктов гидрирования фурфурола в водной среде в мягких условиях при 100°C было исследовано в присутствии катализатора Pd/Al-HMS (рис. 4, а). При этой температуре фурфуриловый спирт являлся основным продуктом реакции во всем рассматриваемом диапазоне давлений водорода. При давлении водорода 1 МПа конверсия фурфурола за 1 ч составила 40%, селективность по фурфуриловому спирту — 87%. Повышение давления до 3 МПа привело к увеличению конверсии фурфурола на 36%, снижению содержания фурфурилового спирта и появлению в реакционной смеси заметного количества тетрагидрофурфурилового спирта (15%). При проведении гидрирования при 5 МПа H_2 была достигнута практически полная конверсия фурфурола (97%), селективность образования тетрагидрофурфурилового спирта увеличилась до 24%. Селективности образования остальных продуктов во всем диапазоне давлений изменялись незначительно. Таким образом, увеличение начального давления водорода способствовало возрастанию конверсии фурфурола, его превращению в фурфуриловый спирт и дальнейшему гидрированию последнего с образованием тетрагидрофурфурилового спирта.

При введении катализатора Pd/Al-HMS в массовом соотношении субстрат/катализатор 28:1 фурфурол превращался преимущественно в фурфуриловый спирт, образующийся в ходе гидрирования

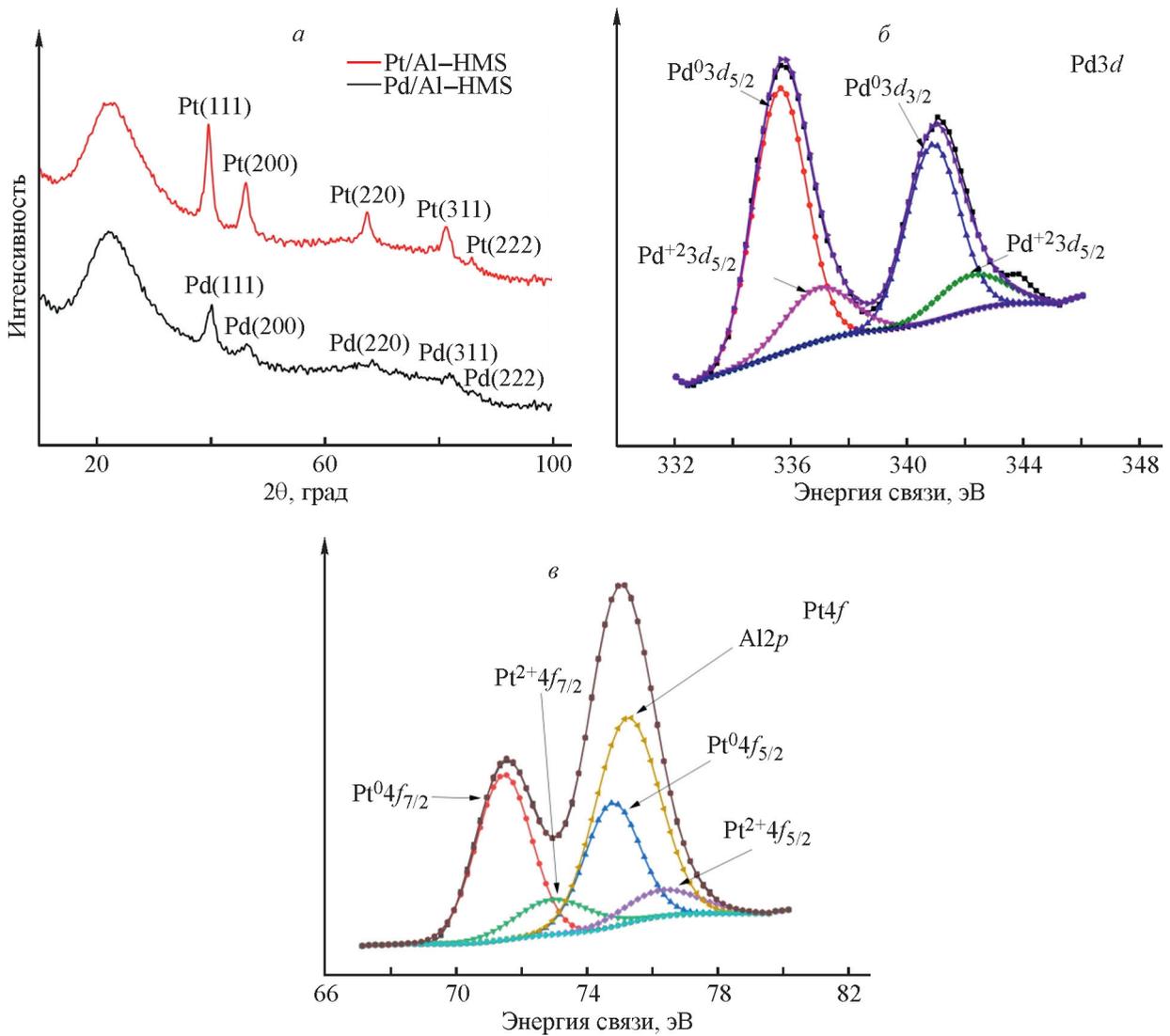


Рис. 2. Дифрактограммы Pt- и Pd-содержащих катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) (а) и РФЭ-спектры Pd3d катализатора Pd/Al-HMS (б) и Pt4f катализатора Pt/Al-HMS (в).

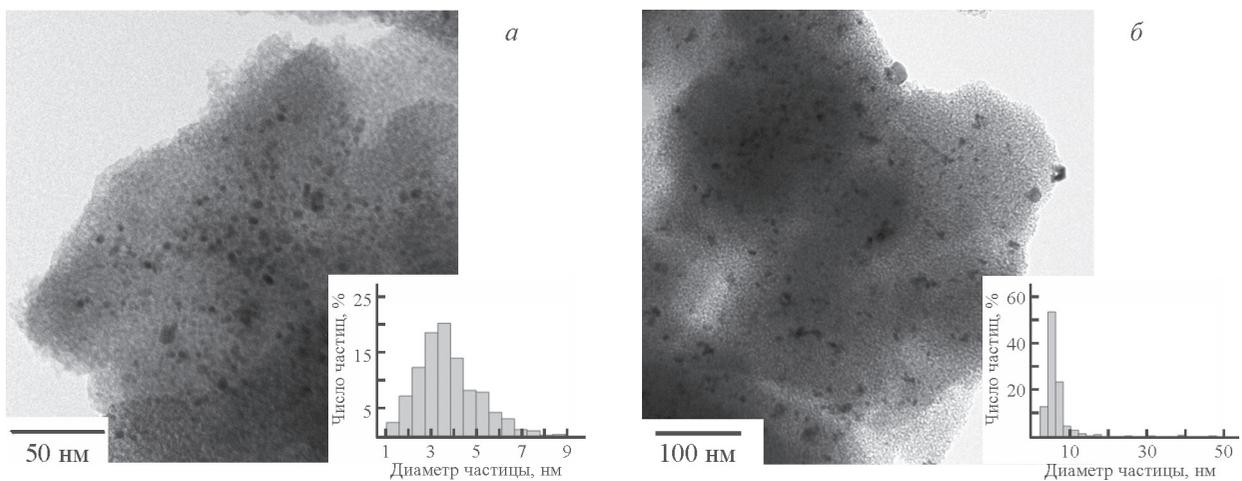


Рис. 3. Микрофотографии катализаторов и диаграммы распределения частиц металлов по размерам Pd-содержащего (а) и Pt-содержащего (б) катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS (Hexagonal Mesoporous Silica).

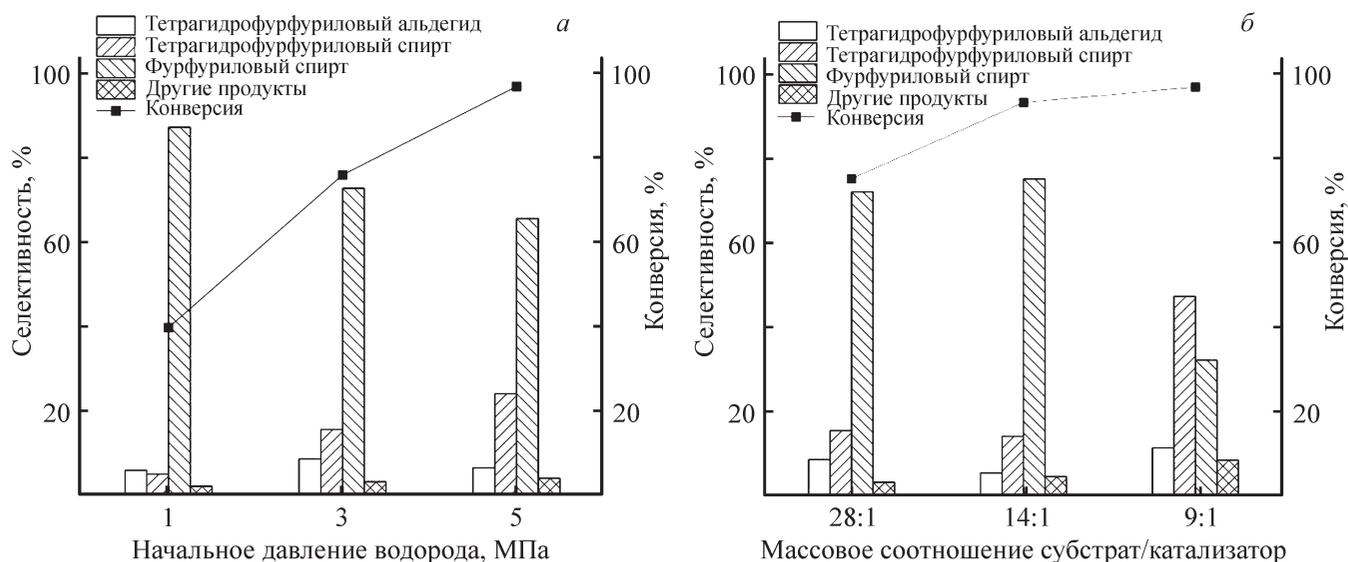


Рис. 4. Гидрирование фурфурола в присутствии катализатора Pd/Al–HMS при различном начальном давлении водорода (а) и массовом соотношении субстрат/катализатор (б).

Условия реакции: 50 мкл фурфурола, 1 мл воды, 100°C, 1 ч, 2.1 мг катализатора (а), 3 МПа H₂ (б).

C=O-связи в боковой цепи молекулы фурфурола (100°C, 3 МПа H₂, 1 ч). Другим индивидуальным продуктом, образующимся с заметной селективностью, являлся тетрагидрофурфуриловый спирт (рис. 4, б). При увеличении концентрации катализатора в 2 раза конверсия фурфурола возросла до 94%, селективности образования тетрагидрофурфурилового и фурфурилового спиртов практически не изменились. Дальнейшее двукратное повышение концентрации катализатора в системе позволило достигнуть практически полной конверсии фурфурола и привело к существенному росту селективности образования тетрагидрофурфурилового спирта. В гидропревращении фурфурола увеличение количества катализатора и, следовательно, содержания гидрирующего компонента — наночастиц палладия способствовало росту конверсии и селективности образования тетрагидрофурфурилового спирта — продукта, образующегося преимущественно в ходе гидрирования фуранового кольца фурфурилового спирта [19]. В выбранных мягких условиях (100°C, 3 МПа H₂, при невысоких нагрузках катализатора и небольшом времени реакции) процессы деоксигенации с участием карбонильной группы фурфурола с образованием метилфурана/метилтетрагидрофурана или раскрытия фуранового цикла с образованием циклических и алифатических спиртов/альдегидов практически не протекали.

В присутствии катализатора Pd/Al–HMS изучено влияние температуры реакции на конверсию и распределение продуктов гидрирования фурфурола в водной среде (рис. 5, а). При 100°C конверсия суб-

страта за 1 ч составила 76%, основным продуктом реакции являлся фурфуриловый спирт с селективностью 73%, в меньшей степени наблюдалось образование тетрагидрофурфурилового спирта (3 МПа H₂, 1 ч). В гидрировании фурфурола при 150°C была достигнута практически полная конверсия субстрата, получена смесь продуктов, содержащая преимущественно тетрагидрофурфуриловый (21%) и фурфуриловый (19%) спирты, циклопентанон (15%) и 4-оксопентаналь (20%). Повышение температуры реакции от 100 до 150°C способствовало существенному увеличению конверсии фурфурола. При более высокой температуре начали протекать процессы раскрытия и перегруппировки фуранового кольца с образованием из фурфурилового спирта оксопентанала и циклопентанона соответственно. При дальнейшем повышении температуры в продуктах реакции наблюдалось резкое увеличение доли циклопентанона. При 200°C при практически полной конверсии фурфурола циклопентанон образовался с селективностью 66%.

При различных температурах реакции в гидрировании фурфурола была оценена активность катализатора Pt/Al–HMS (рис. 5, б). В мягких условиях Pt/Al–HMS проявлял невысокую активность: при 100°C конверсия фурфурола составила 12%, единственным продуктом реакции являлся фурфуриловый спирт (3 МПа H₂, 1 ч). Повышение температуры до 150°C привело к увеличению конверсии лишь на 5%. Помимо фурфурилового спирта в продуктах реакции детектированы циклопентанон, 2-циклопентен-1-он, 3-гидроксициклопентанон и 4-гидрокси-2-цикло-

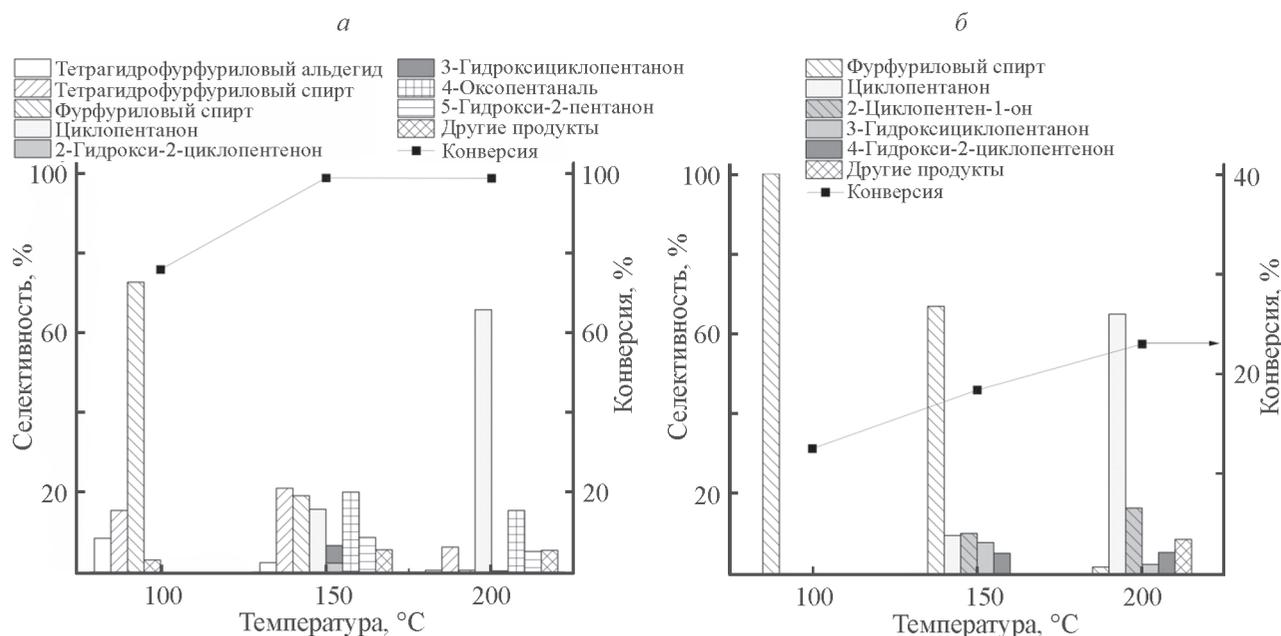


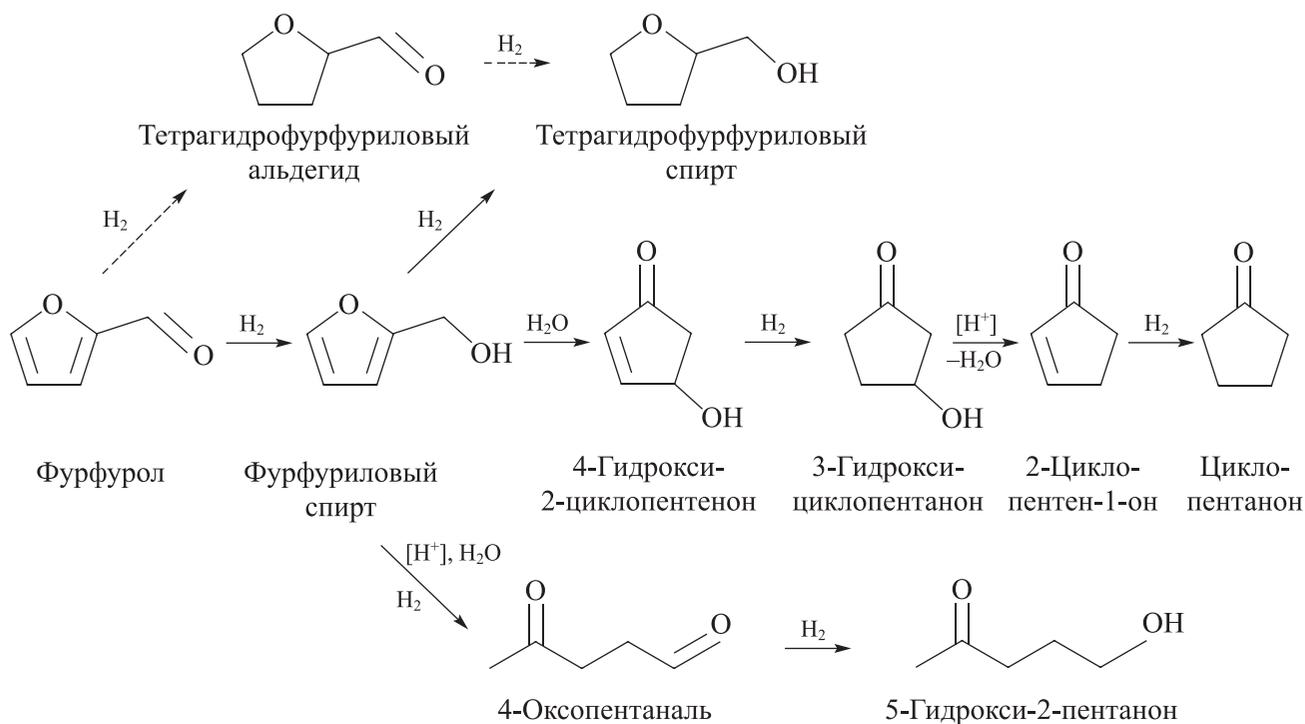
Рис. 5. Гидрирование фурфурола при различных температурах реакции в присутствии катализаторов Pd/Al-HMS (а) и Pt/Al-HMS (б).

Условия реакции: 50 мкл фурфурола, 1 мл воды, 2.1 мг катализатора, 3 МПа H_2 , 1 ч.

пентенон — соединения, образующиеся в ходе перегруппировки Пианкателли с участием молекул фурфуролового спирта [20]. В гидрировании при 200 °C

конверсия фурфурола возросла до 23%, реакционная смесь практически не содержала фурфуролового спирта, основным продуктом являлся циклопентанон.

Схема маршрутов гидрирования фурфурола в водной среде в присутствии Pt- и Pd-содержащих катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS (Hexagonal Mesoporous Silica)



Полученные результаты позволяют предположить, что в исследуемых условиях при более высокой температуре 200°C фурфурол превращается преимущественно в циклопентанон. В водной среде фурфуриловый спирт, образующийся в ходе гидрирования карбонильной группы фурфурола, подвергается перегруппировке Пианкателли с образованием 4-гидрокси-2-циклопентенона [20]. В результате гидрирования двойной связи гидроксциклопентенона, протекающей с образованием 3-гидроксциклопентанона, и дегидратации последнего образуется 2-циклопентен-1-он, который далее гидрируется до циклопентанона. Активность Pd-содержащего катализатора оказалась выше, чем Pt-содержащего: в его присутствии в интервале температур 100–200°C была достигнута существенно более высокая конверсия субстрата. При этом гидрирование фурфурола на Pd/Al–HMS характеризовалось меньшей селективностью процесса: помимо перегруппировки с образованием циклопентанона протекали процессы гидрирования фурфурилового спирта до тетрагидрофурфурилового спирта и раскрытия фуранового кольца с образованием 4-оксопентанала и продукта его гидрирования — 5-гидрокси-2-пентанона (см. схему).

Выводы

Основным продуктом гидрирования фурфурола в присутствии Pt- и Pd-содержащих катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата Al–HMS (Si/Al = 10) в мягких условиях (100°C) является фурфуриловый спирт. При проведении процесса в присутствии катализатора Pd/Al–HMS при 100°C увеличение начального давления водорода или концентрации катализатора позволяет достигнуть практически полной конверсии фурфурола, при этом протекает дальнейшее гидрирование фурфурилового спирта с образованием тетрагидрофурфурилового спирта. Повышение температуры до 200°C способствует росту конверсии и превращению фурфурола преимущественно в циклопентанон. Катализатор Pd/Al–HMS более активен в гидрировании фурфурола по сравнению с Pt/Al–HMS, при его использовании наблюдается более высокая конверсия фурфурола в интервале температур 100–200°C. Таким образом, Pd-содержащий катализатор на основе мезопористого алюмосиликата Al–HMS представляется перспективным для применения в процессах гидроконверсии фурфурола в водных средах.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00118, <https://rscf.ru/project/22-79-00118/>

Конфликт интересов

Соавтор А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. Остальные соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. А. Ролдугина провела каталитические эксперименты и анализ продуктов реакций; С. В. Кардашев провел синтез и физико-химический анализ катализаторов; А. Л. Максимов внес вклад в интерпретацию результатов каталитического эксперимента.

Информация об авторах

Ролдугина Екатерина Алексеевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9194-1097>

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] *Dedes G., Karnaouri A., Topakas E.* Novel routes in transformation of lignocellulosic biomass to furan platform chemicals: From pretreatment to enzyme catalysis // *Catalysts*. 2020. V. 10. N 7. ID 743. <https://doi.org/10.3390/catal10070743>
- [2] *Fu Q., Jiang H., Wang Y., Wang H., Zhao H.* Recent advances in metal–organic framework based heterogeneous catalysts for furfural hydrogenation reactions // *Mater. Chem. Front.* 2023. V. 7. P. 628–642. <https://doi.org/10.1039/D2QM01181F>
- [3] *Zhang M., Yang J. H.* Selective hydrogenation of furfural: Pure silica supported metal catalysts // *ChemistrySelect*. 2022. V. 7. N 9. ID e202200013. <https://doi.org/10.1002/slct.202200013>

- [4] Wang Y., Zhao D., Rodríguez-Padrón D., Len C. Recent advances in catalytic hydrogenation of furfural // *Catalysts*. 2019. V. 9. N 10. ID 796. <https://doi.org/10.3390/catal9100796>
- [5] Pathak K., Reddy K. M., Bakhshi N. N., Dalai A. K. Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 372. N 2. P. 224–238. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.036>
- [6] Mathew J., Krishnan Ch. K. Two-dimensional zeolites–potential catalysts for biomass valorization // *ACS Omega*. 2024. V. 9. N 2. P. 2048–2059. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08645>
- [7] Liu Ya. Catalytic ethylene oligomerization over Ni/Al-HMS: A key step in conversion of bio-ethanol to higher olefins // *Catalysts*. 2018. V. 8. N 11. ID 537. <https://doi.org/10.3390/catal8110537>
- [8] Fang W., Riisager A. Recent advances in heterogeneous catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for valorization of biomass-derived furanic compounds // *Green Chem*. 2021. V. 23. P. 670–688. <https://doi.org/10.1039/D0GC03931D>
- [9] Kumaravel S., Durai M., Kaliyamoorthy S., Kumaravel S., Chandramoorthy Ch., Dr. Avula B., Hasan I., Kim M.-J., Balu K., Ahn Y.-H. Ru nanoparticles supported on mesoporous Al-SBA-15 catalysts for highly selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // *ChemistrySelect*. 2023. V. 8. N 34. ID e202301787. <https://doi.org/10.1002/slct.202301787>
- [10] Lin F., Xu M., Ramasamy K. K., Li Zh., Klinger J. L., Schaidle J. A., Wang H. Catalyst deactivation and its mitigation during catalytic conversions of biomass // *ACS Catal*. 2022. V. 12. N 21. P. 13555–13599. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02074>
- [11] Yu I. K. M., Deng F., Chen X., Cheng G., Liu Y., Zhang W., Lercher J. A. Impact of hydronium ions on the Pd-catalyzed furfural hydrogenation // *Nat. Commun*. 2022. V. 13. ID 7154. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-34608-8>
- [12] Jia P., Lan X., Li X., Wang T. Highly selective hydrogenation of furfural to cyclopentanone over a NiFe bimetallic catalyst in a methanol/water solution with a solvent effect // *ACS Sustainable Chem. Eng*. 2019. V. 7. N 18. P. 15221–15229. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02112>
- [13] Götz D., Lucas M., Claus P. Aqueous phase hydrogenolysis of bio-derivable furfuryl alcohol to pentanediols using copper catalysts // *Catalysts*. 2017. V. 7. N 2. ID 50. <https://doi.org/10.3390/catal7020050>
- [14] Huirache-Acuña R., Zepeda T. A., Vázquez P. J., Rivera-Muñoz E. M., Maya-Yescas R., Pawelec B., Alonso-Núñez G. The use of inorganic Al-HMS as a support for NiMoW sulfide HDS catalysts // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 524. ID 120450. <http://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120450>
- [15] Shaik M., Ali Z., Khan M., Kuniyil M., Assal M., Alkhatlan H., Adil S. Green synthesis and characterization of palladium nanoparticles using *Origanum vulgare* l. extract and their catalytic activity // *Molecules*. 2017. V. 22. N 1. ID 165. <https://doi.org/10.3390/molecules22010165>
- [16] Ji W., Qi W., Tang Sh., Peng H., Li S. Hydrothermal synthesis of ultrasmall Pt nanoparticles as highly active electrocatalysts for methanol oxidation // *Nanomaterials*. 2015. V. 5. P. 2203–2211. <https://doi.org/10.3390/nano5042203>
- [17] Kibis L. S., Stadnichenko A. I., Koscheev S. V., Zaikovskii V. I., Boronin A. I. Highly oxidized palladium nanoparticles comprising Pd⁴⁺ species: Spectroscopic and structural aspects, thermal stability, and reactivity // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. N 36. P. 19342–19348. <https://doi.org/10.1021/jp305166k>
- [18] Romanchenko A., Likhatski M., Mikhlin Y. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) study of the products formed on sulfide minerals upon the interaction with aqueous platinum (IV) chloride complexes // *Minerals*. 2018. P. 8. N 12. ID 578. <https://doi.org/10.3390/min8120578>
- [19] Wang Ch., Wang A., Yu Zh., Wang Y., Sun Zh., Kogan V. M., Liu Y.-Y. Aqueous phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over Pd/UiO-66 // *Catal. Commun*. 2021. V. 148. ID 106178. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106178>
- [20] Mironenko R. M., Belskaya O. B., Talsi V. P., Likholobov V. A. Mechanism of Pd/C-catalyzed hydrogenation of furfural under hydrothermal conditions // *J. Catal*. 2022. V. 389. P. 721–734. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.07.013>