

АКВАФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА. ОБЗОР

© 2023 г. Р. М. Мироненко^{1,*}, О. Б. Бельская¹, член-корреспондент РАН В. А. Лихолобов²

Поступило 13.12.2022 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принято к публикации 16.03.2023 г.

Гидрирование фурфурола в присутствии гетерогенных катализаторов в последнее время вызывает огромный интерес как эффективный способ синтеза кислородсодержащих соединений различных классов на основе возобновляемого сырья. От состава катализатора и условий его приготовления существенным образом зависит, какое из направлений восстановительных превращений в ходе гидрирования фурфурола будет преобладающим. В представленном обзоре обобщены и проанализированы способы регулирования физико-химических и функциональных свойств Pd-, Ni-, Co-, Cu-содержащих каталитических композиций, как наиболее распространенных и практически значимых в гидрировании фурфурола. На многих примерах показаны особенности влияния природы носителя, состава предшественника активного металла, условий формирования металлических наночастиц на активность и селективность нанесенных катализаторов в восстановительных превращениях фурфурола в условиях аквафазного гидрирования. Рассмотрены перспективные направления исследований по разработке методов синтеза эффективных катализаторов с контролируемыми функциональными свойствами в гидрировании фурфурола. Библиография – 127 ссылок.

Ключевые слова: фурфурол, каталитическое гидрирование, аквафазный катализ, палладиевые катализаторы, никелевые катализаторы, кобальтовые катализаторы, медные катализаторы

DOI: 10.31857/S268695352260088X, **EDN:** OVYXWS

1. ВВЕДЕНИЕ

Каталитические процессы переработки растительной биомассы и продуктов ее деструкции давно привлекают внимание исследователей в связи с возможностью получения из возобновляемого сырья разнообразных органических соединений [1–7]. Среди полупродуктов, производимых из растительного сырья (так называемых “соединений-платформ”), фуран-2-карбальде-

гид, известный как фурфурол, является одним из наиболее ценных и востребованных в органическом синтезе. Фурфурол получают при гидролизе лигноцеллюлозной биомассы (древесных опилок или различных сельскохозяйственных отходов, таких как солома, отруби, стержни початков кукурузы, свекловичный жом, стебли подсолнечника) в присутствии серной кислоты или других катализаторов с последующей дегидратацией образующихся пентоз, главным образом, ксилозы [8–12]. Хотя этот способ получения фурфурола предложен еще в 1840 г. [13], в промышленном масштабе он был реализован лишь более 80 лет спустя [14–16]. В настоящее время объем мирового производства фурфурола по некоторым оценкам достигает 652 000 т в год [17], из которых более 70% вырабатывается в Китае [11, 12]. В России фурфурол промышленно получают только на Кировском биохимическом заводе, производственные мощности которого позволяют вырабатывать из отходов деревообработки более 2000 т этого продукта в год [18].

¹ Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук” (Омский филиал), 644040 Омск, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук”, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: mironenko@ihcp.ru

Направления использования фурфурола в органическом синтезе, предполагающие его каталитические превращения, весьма разнообразны [7, 8, 19–22]. Из широкого спектра каталитических процессов с участием фурфурола одним из наиболее распространенных и изученных является его жидкофазное гидрирование молекулярным водородом в присутствии нанесенных металлических катализаторов [20–27]. Прежде всего, каталитическое гидрирование фурфурола представляет собой классический способ синтеза фурфурилового спирта (1), тетрагидрофурфурилового спирта (2) и 2-метилфурана (3) [28–32]. Кроме того, при гидрировании фурфурола могут быть получены и другие кислородсодержащие соединения, например, пентандиолы [33, 34], когда катализатор и условия гидрирования обеспечивают раскрытие фуранового цикла. Ввиду этого обстоятельства, а также с точки зрения достижения необходимого селективности, природа растворителя, используемого при жидкофазном гидрировании, имеет первостепенное значение, особенно если в условиях гидрирования растворитель достаточно реакционноспособен для химических взаимодействий с фурфуролом и продуктами его превращений.

Нередко в качестве растворителя для процессов жидкофазного каталитического гидрирования фурфурола применяют воду. В целом вода, будучи доступным и безопасным в обращении растворителем, предпочтительна при проведении органических реакций с точки зрения как принципов “зеленой химии”, так и экономических соображений [35–37]. С другой стороны, в ходе аквафазного гидрирования фурфурола при определенных условиях вода может выступать как активный участник процесса. Так, например, в работе [38] показано, что в ходе аквафазного гидрирования фурфурола в присутствии палладиевого катализатора молекулы воды переносят активные формы водорода к адсорбированным молекулам фурфурола, обеспечивая тем самым снижение активационного барьера гидрирования карбонильной группы. Более того, согласно данным ряда работ [20, 21, 23, 24], в определенных (гидротермальных) условиях аквафазного гидрирования фурфурола вода может вовлекаться в гидролитические реакции раскрытия и перегруппировки фуранового цикла, что значительно расширяет спектр образующихся соединений (рис. 1), но в то же время затрудняет достижение высокой селективности в направлении одного определенного продукта. Из фурфурола при его аквафазном каталитическом гидрировании могут быть получены различные спирты и карбонильные соединения C_5 , такие как циклопентанон (4), циклопентанол (5), 4-оксопентаналь (6), 5-гидрокси-пентан-2-он (7) [20–25]. Указанные соединения производятся в промышленности на основе

нефтехимического сырья и имеют разнообразное применение. Так, например, кетон 4 является промежуточным продуктом в производстве фунгицида пенцикурона [40], лекарственного препарата циклопентолата (цикломеда) [41] и душистого вещества гедиона [42]; кетоспирт 7 является ключевым интермедиатом в синтезе ряда противомаларийных препаратов, витамина B1, а также инициаторов полимеризации синтетического каучука [43–45]. Селективное получение указанных соединений при каталитическом гидрировании фурфурола как субстрата растительного происхождения весьма привлекательно, но до сих пор представляет собой непростую задачу, решение которой связано главным образом с разработкой эффективных катализаторов, обеспечивающих высокий выход целевого продукта.

Для проведения процессов жидкофазного, в том числе аквафазного, гидрирования фурфурола предложены разнообразные нанесенные катализаторы, содержащие такие металлы, как Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au, Ni, Cu, Co. В недавних обзорах [22, 23, 25, 26] особое внимание уделено влиянию природы металла и носителя в катализаторах, а также условий их приготовления на направления восстановительных превращений в процессе гидрирования фурфурола. В работах подчеркивается важная роль носителя в достижении катализатором необходимых активности и селективности. В качестве носителей в катализаторах гидрирования фурфурола используют, как правило, углеродные материалы и различные оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 и др.). Природа носителя, т.е. его состав, структура и совокупность физико-химических свойств, влияет не только на процессы массопереноса в ходе каталитической реакции, но в существенной степени также на дисперсность и электронное состояние нанесенного металла, а следовательно, и на его адсорбционные свойства в отношении реагирующих молекул. Знание характера такого влияния имеет принципиальное значение, поскольку дает возможность направленного регулирования активности и селективности катализатора в целевой реакции. Кроме того, “тонкая регулировка” свойств нанесенных частиц металла может осуществляться при контроле химических превращений на различных стадиях синтеза катализатора, а также при введении промотирующих добавок [23, 46–48]. Несмотря на успехи, достигнутые в этом направлении, получение полной информации о структуре и свойствах частиц металла в процессе приготовления катализатора все еще ограничено возможностями современных экспериментальных методов в раздельном изучении геометрических и электронных эффектов, что особенно затруднено при наличии сильного взаимодействия металл–носитель [49].

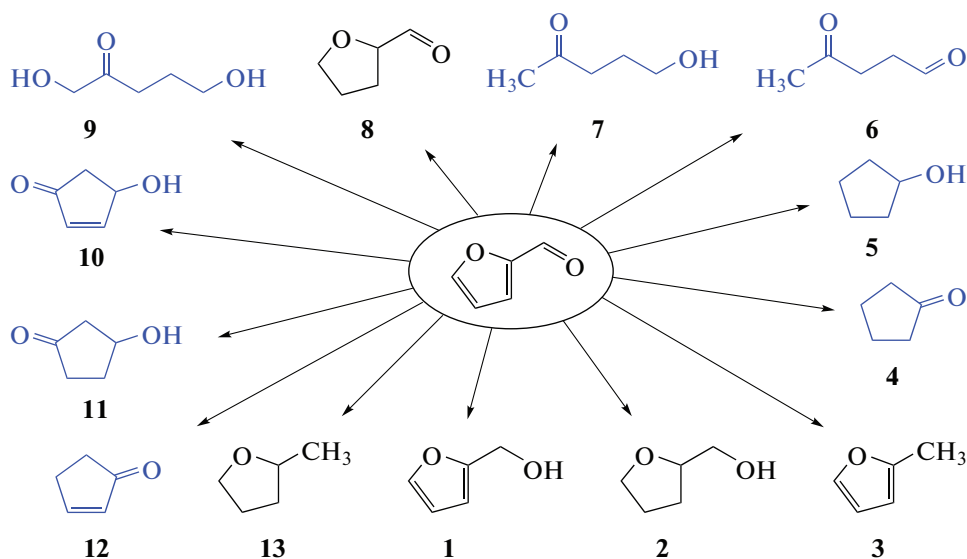


Рис. 1. Продукты каталитического гидрирования фурфурола: фурфуриловый спирт (1), тетрагидрофурфуриловый спирт (2), 2-метилфуран (3), цикlopentanон (4), цикlopентанол (5), 4-оксопентаналь (6), 5-гидроксипентан-2-он (7), тетрагидрофурфурол (8), 1,5-дигидроксипентан-2-он (9), 4-гидроксициклопент-2-ен-1-он (10), 3-гидроксициклопентан-1-он (11), цикlopент-2-ен-1-он (12), 2-метилтетрагидрофуран (13). Синим цветом выделены соединения, которые могут быть получены из фурфурола только при его аквафазном гидрировании.

В представленном обзоре на примере нанесенных палладий-, никель-, кобальт- и медьсодержащих каталитических композиций обобщены и проанализированы способы регулирования их структурных и физико-химических свойств с целью достижения высоких показателей в реакциях аквафазного гидрирования фурфурола. Показаны особенности влияния природы носителя, состава предшественника активного металла, условий формирования металлических наночастиц на активность и селективность получаемых катализаторов в восстановительных превращениях фурфурола. При обобщении авторы опирались, прежде всего, на собственный опыт работы с нанесенными металлическими катализаторами, которые исследовались в аквафазном гидрировании фурфурола.

II. ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Нанесенные системы Pd/C составляют одну из важнейших групп гетерогенных катализаторов, применяемых в процессах гидрирования органических соединений как в практике лабораторных исследований, так и в промышленном органическом синтезе [30, 50–52]. Анализ современных публикаций показывает, что катализаторы Pd/C не теряют своей “популярности” в фундаментальных и прикладных исследованиях и, более того, интерес к их изучению от года к году неуклонно возрастает. Это может быть обусловлено уникальными свойствами палладия как катали-

тически активного металла, а также большим разнообразием форм углеродных материалов, которые обладают рядом преимуществ для использования в качестве носителей палладия, в том числе развитой пористой структурой, термической стабильностью и относительной инертностью в агрессивных средах [51, 53].

Традиционно катализаторы Pd/C готовят нанесением палладия на специальные разновидности активного угля, получаемые карбонизацией древесины, скорлупы орехов, ископаемых углей, синтетических полимеров [30, 52–55]. Из-за широкой вариации структуры и свойств даже в пределах одной разновидности активного угля функциональные свойства получаемых на его основе катализаторов не всегда воспроизводятся и даже могут не достигать необходимого уровня. Поэтому в последнее время с позиции применения в качестве носителей для палладиевых катализаторов большой научный интерес представляют различные наноструктурированные углеродные материалы, такие как графен, углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна, углеродные наносферы, наноглобулярный углерод (НГУ) и ряд других [51, 53, 56–60]. Важно отметить, что разновидности одного и того же углеродного наноматериала, как правило, заметно различаются по структурно-морфологическим и функциональным свойствам, задаваемым условиями получения. Показательным примером этому могут служить многочисленные разновидности НГУ, производимые в промышленности как марки технического углерода и различающиеся между собой по структуре и

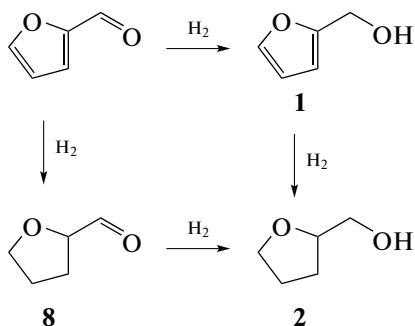


Схема 1. Превращения, протекающие в ходе гидрирования фурфура.

свойствам в зависимости от технологии производства [59–63]. Ввиду вышеизложенного при синтезе катализаторов Pd/C и их применении в реакциях гидрирования следует принимать во внимание, что закономерности формирования наночастиц Pd и их свойства определяются, в том числе, природой углеродного материала, выбранного в качестве носителя.

II.1. Влияние природы углеродного носителя на функциональные свойства катализаторов Pd/C в гидрировании фурфура

В работах Р.М. Мироненко и соавт. [64, 65] показано, что катализаторы Pd/C, приготовленные с использованием в качестве носителей УНТ и НГУ различных марок (П145 и П278-Э), существенно различаются по активности и селективности в аквафазном гидрировании фурфура. Важно отметить, что выбранные углеродные носители имели различное происхождение и отличались друг от друга по структуре, морфологии и физико-химическим свойствам поверхности. В частности, установлено, что поверхность образцов НГУ обогащена кислородными функциональными группами (фенольные, хинонные, лактонные и другие группы), тогда как носитель УНТ характеризуется очень низким их содержанием. Все катализаторы были приготовлены одним и тем же способом: пропиткой носителей водными растворами H_2PdCl_4 с заданной концентрацией и последующим высокотемпературным восстановлением в токе водорода.

В мягких условиях гидрирования фурфура, при которых исключалась возможность протекания реакций гидрогенолиза, а происходило только присоединение водорода к альдегидной группе или по связям C=C фуранового цикла (схема 1), катализаторы Pd/НГУ обладали высокими показателями, превосходя аналогичные катализаторы, приготовленные при использовании УНТ в качестве носителя. Так, при гидрировании фурфура на катализаторе 1.5% Pd/П278-Э при тем-

пературе 50°C и давлении водорода 0.5 МПа получен фурфуриловый спирт 1 с высокой селективностью (99%), тогда как образец 1.5% Pd/УНТ в тех же условиях реакции не проявил активности (табл. 1). Для обоих катализаторов при увеличении давления до 2 МПа возрастала степень превращения фурфура, но сохранялась высокая селективность в направлении спирта 1. При этом величина атомной каталитической активности (АКА) для катализатора на основе УНТ была более чем в 5 раз меньше, чем для образца 1.5% Pd/П278-Э. Дальнейшее повышение давления (3 МПа) приводило к увеличению не только степени превращения фурфура, но и выхода продуктов присоединения водорода по C=C-связям фуранового цикла – тетрагидрофурфурилового спирта 2 и тетрагидрофурфура 8 (табл. 1). При этом образец на основе НГУ обладал более высокой активностью и обеспечивал повышенную селективность образования спирта 1 по сравнению с катализатором, полученным с использованием УНТ в качестве носителя.

Разница свойств катализаторов Pd/C в гидрировании фурфура связана с различиями в электронном состоянии нанесенного палладия, которые определяются природой углеродного носителя. Так, в случае катализатора 1.5% Pd/УНТ из-за повышенной доли в нем электронно-дефицитных форм палладия (заряженных кластеров или ионов палладия, стабилизированных химическим окружением) активация молекул водорода и разрыв связи H–H были затруднены [66], и, по-видимому, по этой причине данный катализатор проявил более низкие значения АКА по сравнению с образцом 1.5% Pd/П278-Э. С другой стороны, согласно данным ряда работ [23, 26], гидрирование фурфура является структурно-чувствительной реакцией, т.е. скорость и направление превращений зависят от размера наночастиц металла и структуры их поверхности, причем характер этой зависимости может быть различным. Основываясь на данных работ [23, 26], можно полагать, что адсорбция молекулы фурфура на высокодисперсных частицах Pd происходит преимущественно при участии π -электронной системы фуранового цикла (рис. 2а), а на крупных частицах с большей площадью поверхности Pd (1 l 1) фурфуrol адсорбируется по связи C=O, и в этом случае присоединение водорода происходит по альдегидной группе (рис. 2б). Это также может быть причиной, по которой катализатор 1% Pd/П145, содержащий менее дисперсные наночастицы палладия, обеспечил более высокую селективность по спирту 1, по сравнению с катализатором 1% Pd/УНТ (табл. 1).

Как указано выше, при гидрировании фурфура в водных растворах при определенных условиях вода может вступать в гидролитические реакции раскрытия и перегруппировки фуранового

Таблица 1. Результаты физико-химического изучения катализаторов Pd/C, полученных с использованием в качестве носителей УНТ и НГУ марок П145 и П278-Э, и их свойства в аквафазном гидрировании фурфурола в периодическом режиме при температуре 50°C и различном давлении водорода [64, 65]

Катализатор	d_{Pd}^a , нм	$Pd^0/Pd^{\delta+}$ ^b	$p(H_2)^c$, МПа	A^c , (моль H_2) $\times$ $\times$ (моль Pd_s) ⁻¹ ч ⁻¹	X^d , %	S^e , %		
						1	2	8
1.5% Pd/П278-Э	6.9	1.3	0.5	1920	29	99	<1	0
1.5% Pd/УНТ	3.1	1.0	0.5	0	0	—	—	—
1.5% Pd/П278-Э	6.9	1.3	2.0	3180	46	98	<1	0
1.5% Pd/УНТ	3.1	1.0	2.0	600	40	97	<1	0
1.0% Pd/П145	3.4	Нет данных	3.0	3120	71	85	6	5
1.0% Pd/УНТ	1.9	Нет данных	3.0	1500	52	70	11	13

^a Средний размер наночастиц Pd, по данным метода импульсной хемосорбции CO. ^b Атомное отношение металлических и электронно-дефицитных форм палладия, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. ^c Давление водорода в процессе гидрирования. ^d Атомная каталитическая активность, рассчитанная как отношение скорости реакции к количеству поверхностных атомов палладия Pd_s . ^e Конверсия фурфурола, по данным газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). ^f Селективность по продуктам гидрирования фурфурола (см. схему 1), по данным ГЖХ.

цикла. В работе [65] при сравнительном изучении катализаторов Pd/УНТ и Pd/П145 обнаружено, что такие реакции протекают с заметной интенсивностью, если гидрирование фурфурола проводить в гидротермальных условиях (при температурах >100°C и повышенном давлении водорода). Анализ состава реакционных растворов, полученных в результате гидрирования в периодическом режиме при температуре 50 или 100°C и общем давлении 3.0 МПа, показал, что основным продуктом реакции в этих условиях является спирт **1**, селективность образования которого (от 62 до 85%) зависит от применяемого катализатора (рис. 3). В более жестких условиях аквафазного гидрирования (температура 150 или 200°C, общее давление 3.0 МПа) продуктами каталитических превращений фурфурола являются главным образом циклопентанон **4**, 4-оксопентаналь **6** и 5-гидроксипентан-2-он **7**.

Попытки установить механизм образования этих соединений при аквафазном каталитическом гидрировании фурфурола предпринимались неоднократно [67–72]. Согласно данным большинства работ, спирт **1** — первоначальный продукт гидрирования фурфурола — при дальнейшем взаимодействии с водой на кислотных центрах катализатора претерпевает перегруппировку Пианкетелли (схема 2) [73]. Последующие превращения продукта этой перегруппировки в условиях гидрирования приводят к образованию кетона **4** [67–70]. Что касается соединений **6** и **7**, а также 1,5-дигидроксипентан-2-она (**9**), который иногда обнаруживается среди продуктов аквафазного гидрирования фурфурола, то до последнего времени отсутствовали прямые подтверждения предполагаемых механизмов их образования.

Недавно в работе [74] при использовании метода изотопной метки (гидрирование в среде

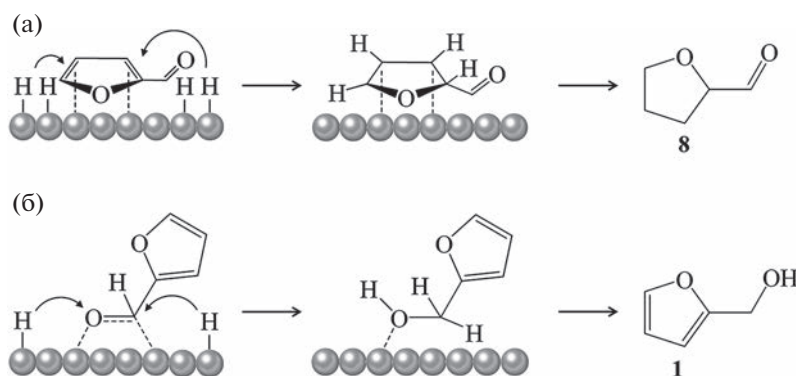


Рис. 2. Возможные конфигурации адсорбированных на поверхности палладия молекул фурфурола, присоединение водорода к которым происходит либо по связям C=C фуранового цикла, что приводит к образованию альдегида **8** (а), либо по связи C=O, в результате чего образуется спирт **1** (б). Серыми сферами показаны атомы палладия на поверхности наночастицы. Рисунок создан авторами по данным работ [23, 26] и с учетом обсуждения в работе [64].

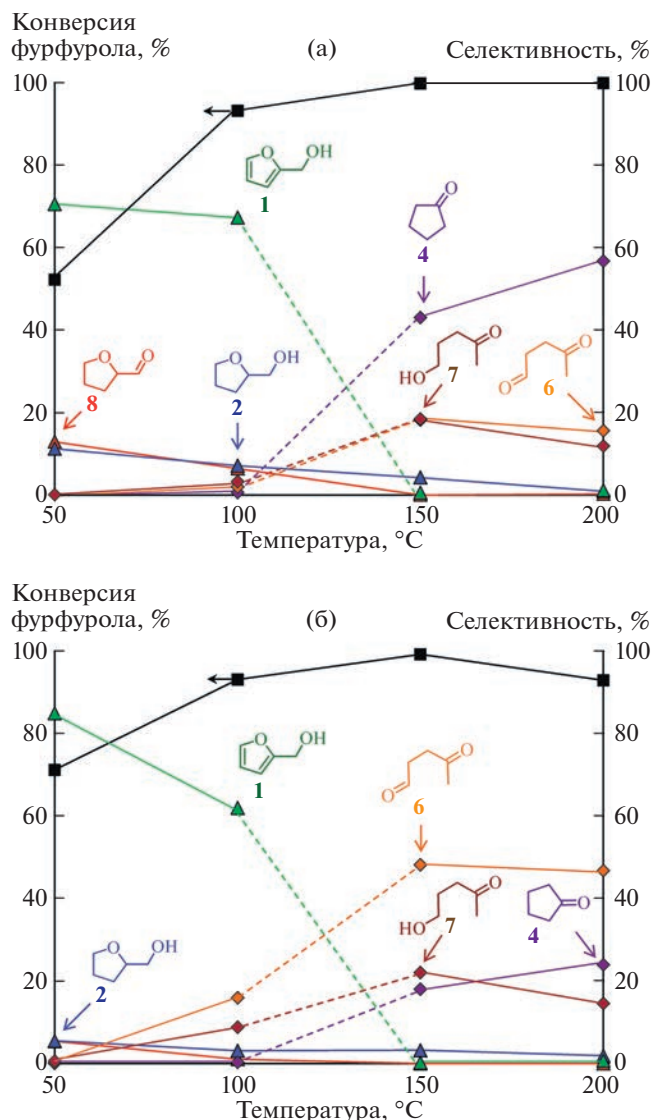


Рис. 3. Влияние температуры на конверсию фурфурола и селективность по продуктам его превращений в условиях гидрирования в периодическом режиме при давлении 3.0 МПа в присутствии катализаторов 1% Pd/УНТ (а) и 1% Pd/П145 (б). Рисунок создан авторами по данным работы [65].

D₂O) установлено, что в процессе гидрирования фурфурола в гидротермальных условиях в присутствии катализаторов Pd/C вода принимает участие как дополнительный субстрат, присоединяясь к фурановому циклу и вызывая его раскрытие с последующими превращениями, по крайней мере, по трем маршрутам (схема 3).

Один из маршрутов (перегруппировка Пианкателли) включает протонирование и дегидратацию спирта **1**, нуклеофильную атаку молекулы воды по атому С-5 фуранового цикла, раскрытие фуранового цикла и, на завершающем этапе,

4π-конротаторную циклизацию с образованием 4-гидроксициклопент-2-ен-1-она (**10**). При гидрировании этого продукта циклизации последовательно образуются 3-гидроксициклопентан-1-он (**11**), цикlopent-2-ен-1-он (**12**) и кетон **4**. Другой маршрут также начинается с кислотно-катализируемого раскрытия фуранового цикла в молекуле спирта **1**, но вместо последующей циклизации один из интермедиатов присоединяет водород по С=С-связи, и в результате дальнейших превращений образуется кетоальдегид **6**, а при его гидрировании – кетоспирт **7**. Последний может претерпевать циклизацию до 2-метилтетрагидрофурана (**13**), который всегда обнаруживается в небольших количествах (селективность до 4%) среди продуктов гидрирования фурфурола в гидротермальных условиях. Третий маршрут (обычно слабо выраженный) включает протонирование спирта **1** с последующим 2,3-присоединением воды. Дальнейшее гидрирование и раскрытие цикла приводят к образованию соединения **9**. “Необычное” 2,3-присоединение воды к фурановому циклу спирта **1** может быть обусловлено такой ориентацией его молекулы на поверхности катализатора, которая неблагоприятна для нуклеофильной атаки по атому С-5 фуранового цикла, имеющей место при реализации первых двух маршрутов.

Вода, кроме своего непосредственного участия в каталитических реакциях в качестве дополнительного субстрата, также выполняет функцию переносчика водорода и принимает участие в процессах генерации его активных форм на поверхности катализатора, выступая как сокатализатор. В частности, образование соединений **7** и **11** при гидрировании соответственно соединений **6** и **10** может происходить по механизму протонно-электронного переноса (рис. 4) [74]. В соответствии с этим механизмом молекулы полярного протонного растворителя (воды) вызывают поляризацию адсорбированных на поверхности катализатора атомов водорода, после чего образующиеся сольватированные (гидратированные) протоны и гидрид-ионы взаимодействуют с молекулой адсорбированного соединения, а перенос электронов осуществляется через *d*-зону металла-катализатора [75].

В работе [76] показано, что функциональные свойства катализаторов Pd/C (их активность и селективность) в восстановительных превращениях фурфурола с участием воды в существенной степени зависят от условий формирования наночастиц палладия, что определяется природой используемого углеродного носителя. В гидротермальных условиях гидрирования фурфурола (периодический режим, 150°C, 3.0 МПа, 1 ч) палладиевые катализаторы на основе НГУ (П278-Э) демонстрировали высокую селективность в направлении образования кетоальдегида **6**, тогда

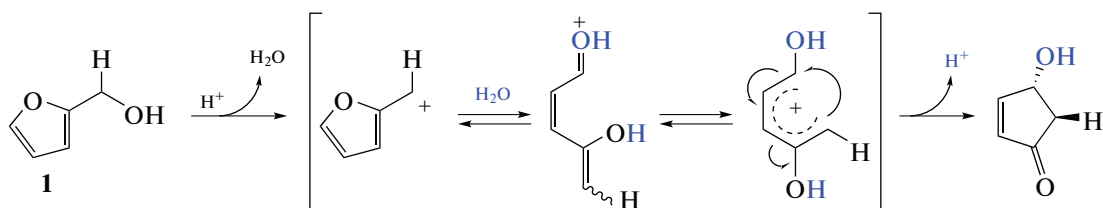


Схема 2. Механизм перегруппировки Пианкателли.

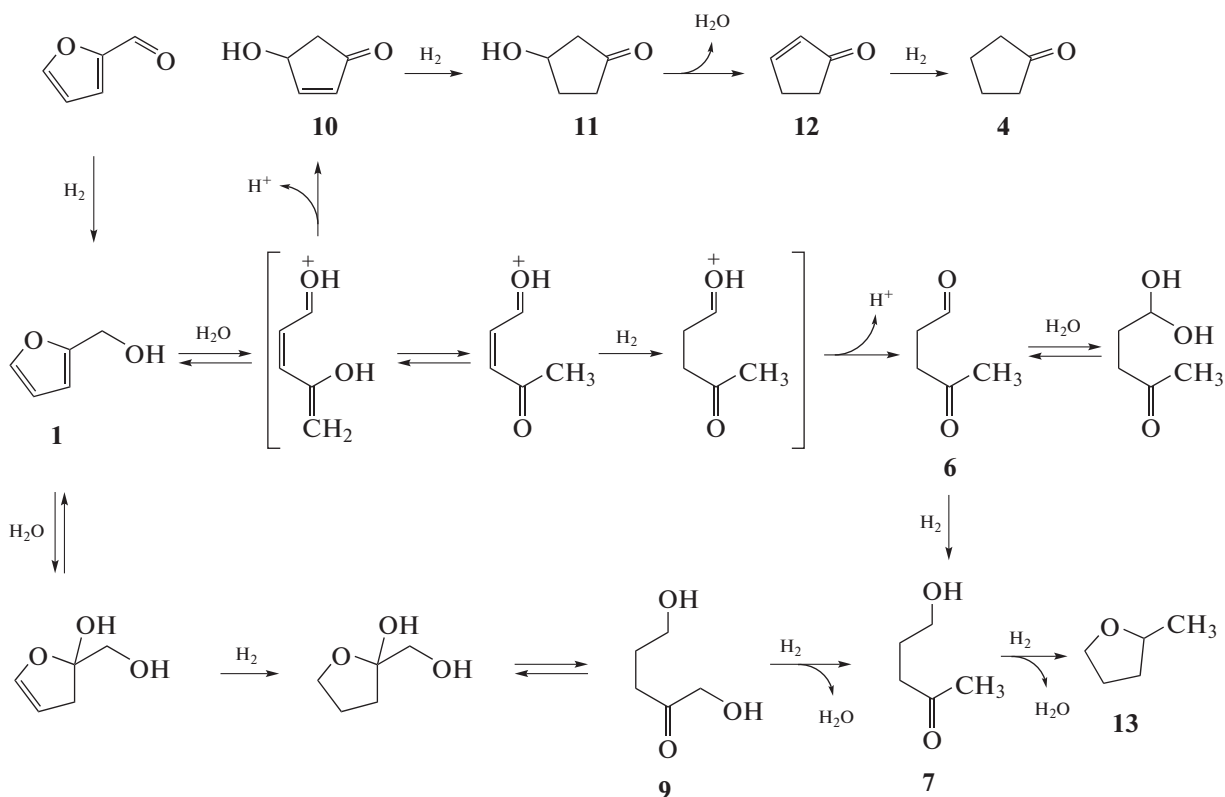


Схема 3. Превращения, протекающие в процессе аквафазного гидрирования фурфурола в гидротермальных условиях в присутствии катализаторов Pd/C [74].

как в присутствии катализаторов Pd/УНТ основным продуктом гидрирования фурфурола был кетон **4** (рис. 5; см. также рис. 3 и схему 3). Палладиевые катализаторы, полученные при использовании в качестве носителей других разновидностей НГУ, также способствовали образованию соединения **6**.

Выше было сказано, что для участия воды в каталитических реакциях раскрытия и перегруппировки фуранового цикла необходимы кислотные центры. В катализаторах Pd/C такими центрами могут быть кислородсодержащие группы углеродного носителя. Все использованные в работе [76] разновидности НГУ содержали функциональные группы кислотного характера, а на по-

верхности УНТ концентрация таких групп была низкой. По-видимому, по этой причине, а также в связи с более низкой дисперсностью палладия, в образцах Pd/НГУ, по сравнению с Pd/УНТ (см. табл. 1), наблюдались различия в величинах селективности между системой Pd/УНТ, с одной стороны, и Pd/НГУ – с другой. Таким образом, для селективного получения кетона **4** при аквафазном гидрировании фурфурола на катализаторах Pd/C благоприятны низкое содержание кислородсодержащих групп на поверхности углеродного носителя и повышенная дисперсность нанесенного палладия. При этом важно иметь в виду, что с повышением дисперсности палладия возрастает доля электронно-дефицитных форм $\text{Pd}^{\delta+}$, которые могут выступать как активные цен-

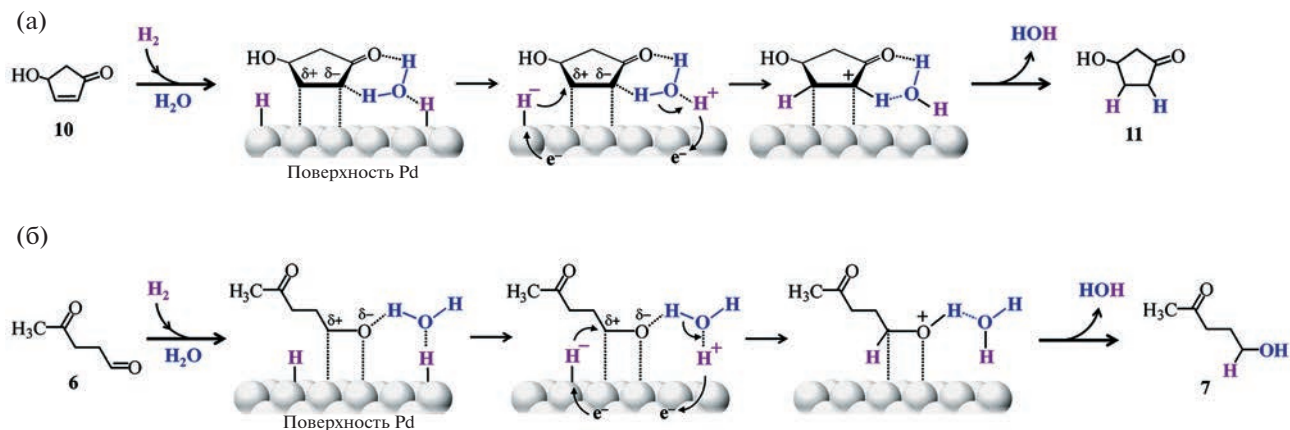


Рис. 4. Механизм протонно-электронного переноса с участием воды, предположительно реализуемый при гидрировании соединений **10** (а) и **6** (б) на поверхности палладиевого катализатора. Рисунок создан авторами по данным работы [74].

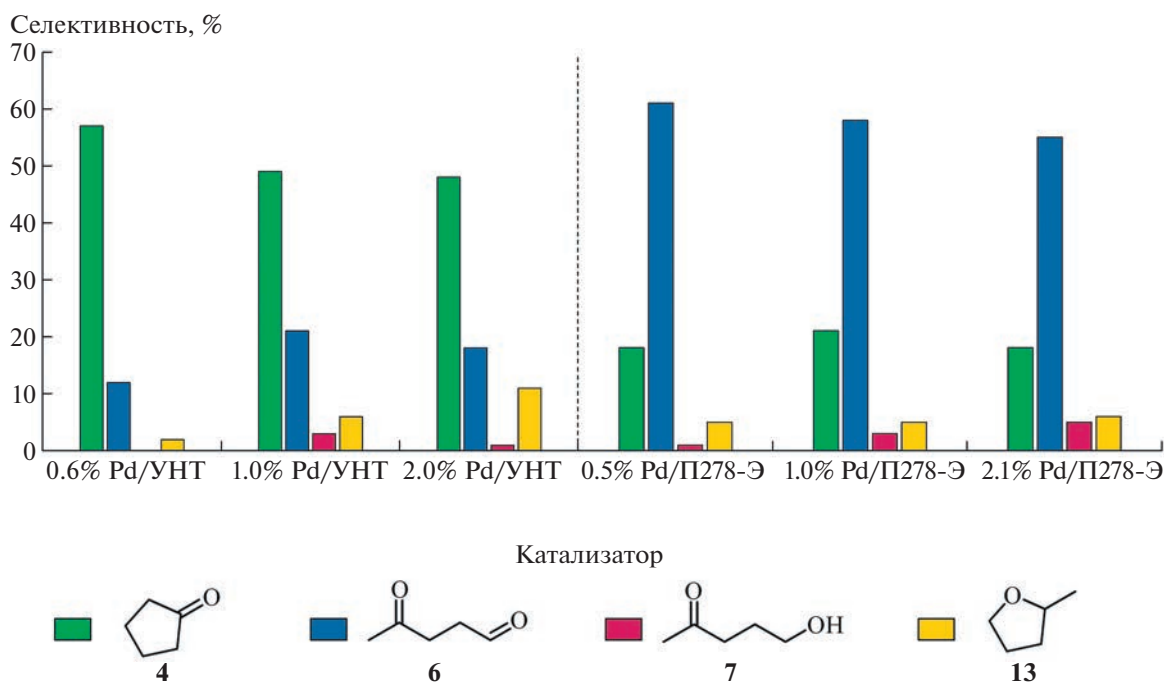


Рис. 5. Селективность образования соединений **4**, **6**, **7** и **13** при аквафазном гидрировании фурфурола в гидротермальных условиях (периодический режим, 150°C, 3.0 МПа, 1 ч) в присутствии палладиевых катализаторов на основе носителей УНТ и П278-Э. Рисунок создан авторами по данным работы [76].

тры гидролитических превращений вместе с функциональными группами носителя. Для преимущественного образования кетоальдегида **6** при аквафазном гидрировании фурфурола необходимо, чтобы катализатор Pd/C содержал крупные частицы палладия, а на поверхности углеродного носителя была повышена концентрация кислородсодержащих групп.

II.2. Влияние добавления второго активного металла на активность и селективность палладий-углеродного катализатора в аквафазном гидрировании фурфурола

В последние годы в связи с потребностью химической отрасли в высокоэффективных катализаторах задача разработки нанесенных биметаллических композиций не теряет своей актуальности.

Таблица 2. Результаты физико-химического изучения катализаторов Pd/УНТ, Ru/УНТ и Pd–Ru/УНТ и их свойства в аквафазном гидрировании фурфурола в периодическом режиме при температуре 200°C и давлении 8 МПа. По данным работ [87, 88]

Катализатор	$d_{\text{ср}}^a$, нм	Pd ⁰ /Pd ^{δ+} ^б	A^e , ммоль г ^{−1} ч ^{−1}	X^z , %	S^d , %	
					4	5
1.5% Ru/УНТ	1.8	—	80	>99	51	18
1.5% Pd–Ru/УНТ	1.6	0.7	225	>99	1	77
1.5% Pd/УНТ	2.3	1.0	194	>99	36	14

^а Средний размер наночастиц Ru, Pd или Pd–Ru в катализаторах, по данным метода просвечивающей электронной микроскопии. ^б Атомное отношение металлических и электронно-дефицитных форм Pd в катализаторах, по данным РФЭС. ^в Каталитическая активность, рассчитанная как отношение скорости превращения фурфурола за начальные 0.5 ч реакции к массе катализатора. ^г Конверсия фурфурола через 3 ч гидрирования, по данным ГЖХ. ^д Селективность по продуктам гидрирования фурфурола через 3 ч, по данным ГЖХ. Кроме цикlopentanона **4** и цикlopentанола **5** в реакционных растворах также обнаружены тетрагидрофурфуриловый спирт **2**, 2-метилтетрагидрофуран **13** и в небольшом количестве другие соединения.

сти [77–80]. В современных публикациях можно найти многочисленные примеры использования в жидкофазных процессах гидрирования фурфурола различных палладийсодержащих биметаллических катализаторов, таких как Pd–Cu/MgO [20, 23], Pd–Cu/TiO₂ [23, 25], Pd–Cu/ZrO₂ [23], Pd–Cu/C [23, 25], Pd–Ni/УНТ [25, 80], Pd–Ni/TiO₂–ZrO₂ [23], Pd–Sn/TiO₂ [23], Pd–Fe/SiO₂ [25, 80], Pd–Re/Al₂O₃ [80], Pd–Ru/TiO₂ [23, 25, 80], Pd–Ir/SiO₂ [20, 23, 80], Pd–Pt/TiO₂ [25]. Как правило, биметаллические катализаторы проявляют повышенные показатели в различных органических реакциях, что связано, в частности, с особенностями структуры биметаллических наночастиц, определяемыми условиями их синтеза и характером взаимодействия входящих в их состав металлов. Показательным примером этому могут служить палладий–рутениевые нанесенные композиции, которые давно привлекают внимание исследователей как весьма эффективные катализаторы в различных реакциях гидрирования органических соединений [81–86].

В работах [87, 88] показано, что катализатор 1.5% Pd–Ru/УНТ (атомное отношение Pd : Ru = 1), по сравнению с монометаллическими образцами 1.5% Pd/УНТ и 1.5% Ru/УНТ, обладает заметно более высокой активностью в аквафазном гидрировании фурфурола в гидротермальных условиях (периодический режим, температура 200°C, общее давление 8 МПа) и обеспечивает повышенную селективность в направлении образования цикlopentanона **4** и его дальнейшего гидрирования до цикlopentанола **5** (табл. 2). В присутствии данного биметаллического катализатора фурфурол полностью превращался уже через 1 ч гидрирования с образованием кетона **4** и спирта **5**, а спустя 3 ч селективность по спирту **5** достигла 77%. В присутствии монометаллического палладиевого катализатора также происходило полное превращение фурфурола, однако селективность в образовании спирта **5** через 3 ч составляла всего

14%, причем среди продуктов преобладал кетон **4**. Рутениевый катализатор оказался еще менее активным, чем Pd/УНТ и Pd–Ru/УНТ.

При изучении катализатора 1.5% Pd–Ru/УНТ комплексом физических методов установлено [88], что в процессе его приготовления (при пропитке УНТ водными растворами хлоридных комплексов Pd и Ru с последующим высокотемпературным восстановлением в токе водорода) палладий и рутений взаимодействуют между собой, в результате чего формируются высокодисперсные наночастицы палладий–рутениевого сплава, средний размер которых заметно меньше по сравнению с наночастицами палладия и рутения в монометаллических образцах (табл. 2). Кроме того, взаимодействие металлов между собой приводит к переносу электронов от палладия к рутению, и вследствие этого доля электронно-дефицитных форм палладия в биметаллическом катализаторе оказывается повышенной.

Основываясь на полученных результатах, Р.М. Мироненко и соавт. [88] предположили, что высокая активность биметаллического катализатора в процессе аквафазного гидрирования фурфурола была обусловлена, во-первых, повышенной дисперсностью наночастиц и, следовательно, высокой долей доступных активных центров, на которых происходят адсорбция и активация молекул водорода, и, во-вторых, возникновением у металлов таких электронных конфигураций, которые благоприятны для активации молекул реактантов, например, формированием в биметаллической системе смешанных активных центров, в которых один из металлических компонентов восстановлен не полностью [89, 90]. Электронно-дефицитные формы палладия Pd^{δ+} могут выступать как электрофильные центры адсорбции и активации молекул фурфурола и образующегося из него кетона **4** по связям C=O, которые при этом ослабляются и легко присоединяют хемосорбированный водород (рис. 6). Кроме того, по-

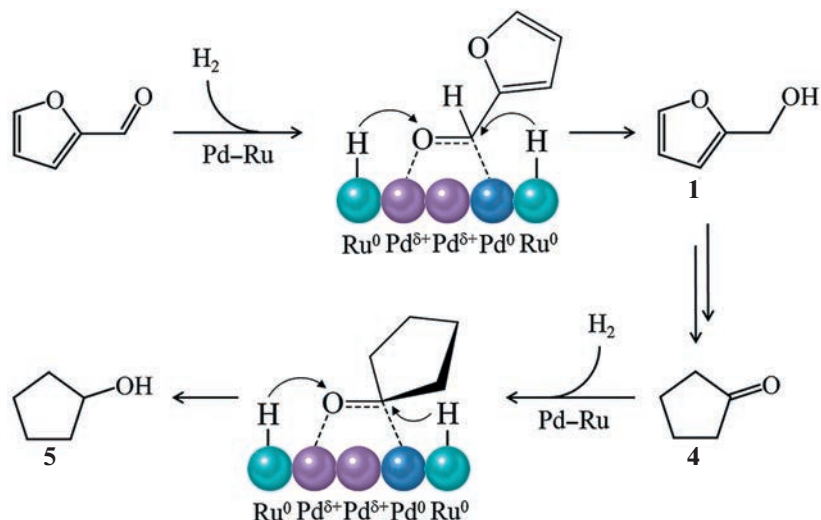


Рис. 6. Возможный механизм действия палладий-рутениевого катализатора при гидрировании фурфурола до спирта 5. Рисунок создан авторами по данным работы [88].

скольку эти электронно-дефицитные формы палладия способны катализировать гидролитические реакции, действуя как кислотные центры (как было указано выше в разделе II.1), то их повышенная доля в биметаллическом катализаторе объясняет его высокую активность в направлении кислотно-катализируемых реакций раскрытия и перегруппировки фуранового цикла.

Следует также принять во внимание, что в условиях аквафазного гидрирования восстановительные превращения могут протекать по механизму протонно-электронного переноса (см. рис. 4). Поскольку полярные молекулы воды поляризуют и ослабляют C=O- и C=C-связи в молекулах адсорбированных соединений, из-за чего облегчается присоединение к ним различных форм адсорбированного водорода, то в случае применения биметаллического катализатора, по причине разнообразия в нем форм нанесенных металлов в различном заряженном состоянии, поляризация и ослабление указанных связей в молекулах реагирующих соединений еще больше усиливаются и поэтому вклад механизма протонно-электронного переноса, по-видимому, повышается. Ввиду этого соображения можно полагать, что эффект синергизма, который обнаружен в работе [88] при изучении катализатора Pd-Ru/УНТ в аквафазном гидрировании фурфурола, связан с многократным увеличением реакционной способности органических молекул под совместным взаимно-усиливающим влиянием реакционной среды (вода как сокатализатор) и специфического состояния активных центров в биметаллическом катализаторе.

Таким образом, как видно из представленных примеров, варьирование природы углеродного

носителя и добавление второго активного металла позволяют эффективно регулировать в довольно широком диапазоне функциональные свойства катализаторов Pd/C в аквафазном гидрировании фурфурола и, в частности, в значительной степени определяют направление каталитических превращений, что очень важно как с теоретической точки зрения для развития каталитической химии фурфурола, так и в практическом плане при разработке катализаторов для селективного получения ценных органических продуктов из фурфурола как возобновляемого сырья.

III. ПАЛЛАДИЕВЫЕ, НИКЕЛЕВЫЕ, КОБАЛЬТОВЫЕ И МЕДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Оксидные носители, по сравнению с углеродными, обладают лучшими механическими свойствами, а катализаторы на их основе более стабильны к агломерации и вымыванию нанесенного металла в условиях жидкофазной реакции, что обеспечивается прочным взаимодействием металл-носитель. Однако при использовании оксидных носителей в аквафазных условиях существует проблема низкой гидротермальной устойчивости, и катализаторы могут дезактивироваться в результате фазовых превращений оксидного носителя или его частичного растворения [91, 92]. Например, упорядоченная мезопористая структура SBA-15 разрушается в гидротермальных условиях при 200°C в течение 12 ч с резким уменьшением удельной площади поверхности с 740 до 30 м² г⁻¹ [93]. Оксид алюминия γ-Al₂O₃ при проведении реакций в гидротермальных условиях претерпевает фазовое превращение в бёмит AlO(OH), что

сопровождается изменением текстурных параметров и функциональных свойств алюмооксидных катализаторов [94, 95]. Вероятно, эти нежелательные процессы являются одной из причин традиционного применения органических растворителей, в первую очередь спиртов, при гидрировании фурфурола с использованием катализаторов на основе оксидных носителей [25, 96, 97]. Тем не менее направление аквафазного катализа успешно развивается для данных систем с использованием более мягких гидротермальных условий или специальной обработки поверхности. Например, в работе [93] гидротермальная стабильность поверхности SBA-15 была увеличена нанесением тонкого углеродного покрытия из водной или газовой фазы. Как было указано ранее, интерес к использованию воды в качестве растворителя связан не только с безопасностью и экономичностью аквафазных процессов, но и со способностью молекул воды влиять на селективность гидрирования фурфурола, изменяя прочность взаимодействия фуранового цикла с поверхностью катализатора.

В качестве оксидных носителей катализаторов гидрирования фурфурола в водной среде наиболее часто описывают применение Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 и TiO_2 [22, 23, 25, 26, 98–105]. При этом выбор нанесенного металла зависит от требуемой селективности реакции. Как правило, используют металлы 8–11-й (VIII и IB) групп периодической системы элементов. Хотя металлы 11-й группы (Cu, Ag) значительно менее активны, однако они проявляют высокую селективность в направлении гидрирования карбонильной группы, не затрагивая фурановый цикл (рис. 7а). Катализаторы, содержащие активные металлы 8–10-й групп (Ni, Pt, Pd), менее селективны в гидрировании карбонильной группы, особенно при повышенных температурах, что обусловлено как осуществлением реакций декарбонилирования и раскрытия цикла, так и образованием тетрагидрофурфурилового спирта **2** по причине преобладающего связывания фурфурола с поверхностью активного металла через фурановый цикл (рис. 7б) [23, 106].

В работе Дж. Ли (J. Lee) и соавт. [91] выполнено сравнение каталитических свойств различных металлов в широком ряду их содержания в алюмооксидных катализаторах: 0.5–3 мас. % для Pt, Pd, Ru, Rh и 5–20 мас. % для Ni и Co. Было показано, что начальная активность в аквафазном гидрировании фурфурола при температуре 100°C и давлении 5 МПа уменьшается в ряду: $\text{Pd} \sim \text{Ni} > \text{Co} > \text{Ru} > \text{Pt} > \text{Rh}$. При этом фурфуриловый спирт **1** является основным продуктом, образующимся на катализаторах, содержащих Pt, Ru, Rh или Co, а на катализаторах $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит более глубокое гидрирование до спирта **2**.

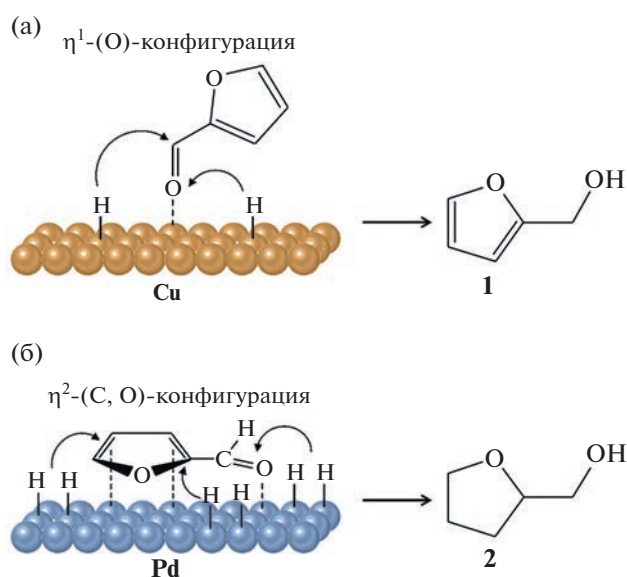


Рис. 7. Схематичное изображение гидрирования фурфурола на поверхности меди (а) и палладия (б). Рисунок создан авторами по данным работ [23, 106].

Таким образом, природа активного металла в нанесенных катализаторах на основе оксидных носителей играет ведущую роль в формировании у катализаторов необходимых функциональных свойств в процессе аквафазного гидрирования фурфурола. Поэтому очевидно, что выбор металла имеет решающее значение при разработке эффективных катализаторов для получения из фурфурола при его гидрировании того или иного целевого продукта с высоким выходом.

III.1. Палладийсодержащие катализаторы

В работе О.Б. Бельской и соавт. [107] нанесенные палладиевые катализаторы были получены с использованием носителей на основе MgAl -слоистых двойных гидроксидов (СДГ). При одинаковом химическом составе катализаторы 1% Pd/MgAlO_x отличались дисперсностью и электронным состоянием нанесенного металла вследствие использования при закреплении предшественника палладия $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ алюмомагниевого СДГ с различными анионообменными свойствами. В присутствии данных катализаторов полное превращение фурфурола в ходе его аквафазного гидрирования (90°C , 2.0 МПа) достигалось через 5 ч с образованием спирта **2** с селективностью, близкой к 90%. При этом с уменьшением дисперсности нанесенного палладия значение АКА возрастало. Данный эффект объяснен уменьшением прочности адсорбции фурфурола на более крупных частицах палладия, а также более энергетически выгодным разрывом связи $\text{H}-\text{H}$ на них при активации молекул водорода. Установлено, что

катализаторы типа Pd/MgAlO_x стабильны в аквафазном гидрировании фурфурола; они не теряют активность при повторном использовании.

Исследование состава реакционной смеси на промежуточных стадиях гидрирования фурфурола в присутствии катализаторов 1% Pd/MgAlO_x позволило выявить влияние основной природы носителя на направления превращений фурфурола [107]. Так, было показано, что гидрирование осуществляется преимущественно через образование тетрагидрофурфурола **8** (схема 4), т.е. происходит гидрирование фуранового цикла в присутствии более активной карбонильной группы. Возможность такого направления гидрирования объясняется наличием на поверхности носителя гидроксильных групп, которые, будучи сильными нуклеофилами, взаимодействуют с карбонильной группой. В результате этой реакции возможно образование поверхностных гидратных форм, что приводит к возрастанию селективности в направлении гидрирования фуранового цикла. После его насыщения водородом образующаяся гидратированная форма альдегида **8** – (тетрагидрофуран-2-ил)метандиол (**14**) – десорбируется в водную фазу, а при конверсии фурфурола выше 90% происходит более медленная (кинетически затрудненная) стадия гидрогенолиза одной из связей $\text{C}-\text{OH}$ в соединении **14** с образованием спирта **2** (рис. 8).

Как было указано выше, эффективным подходом увеличения активности катализаторов и регулирования селективности является использование биметаллических композиций, способствующих диспергированию активного металла и изменению его электронного состояния. Так, применение биметаллических катализаторов Pd-Ir/SiO_2 , Pd-Ni/SiO_2 , Pd-Ru/TiO_2 , $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$ [100, 102, 105, 106, 108] позволяет достигать полного превращения фурфурола даже в относительно мягких условиях гидрирования (90°C , 2 МПа) и повышать селективность образования спирта **1**. В работе М. Лесяк (М. Lesiak) и соавт. [108] представлены результаты изучения в аквафазном гидрировании фурфурола биметаллических катализаторов 5% $\text{Pd-x\% Cu/Al}_2\text{O}_3$ ($x = 1.5, 3, 6$). В составе монометаллического катализатора 5% $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ палладий способен взаимодействовать с фурановым циклом фурфурола и катализировать гидрирование как по C=O -, так и по C=C -связям. Использование мягких условий гидрирования фурфурола (90°C , 2 МПа) исключало его декарбонилирование, и основным продуктом реакции (с селективностью выше 70%) был спирт **2**. Добавление меди привело лишь к незначительному уменьшению каталитической активности (конверсия фурфурола снизилась до 94%), но существенно повлияло на селективность. С увеличением доли меди в композиции $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$ селективность в на-

Конверсия фурфурола или выход продуктов, мас. %

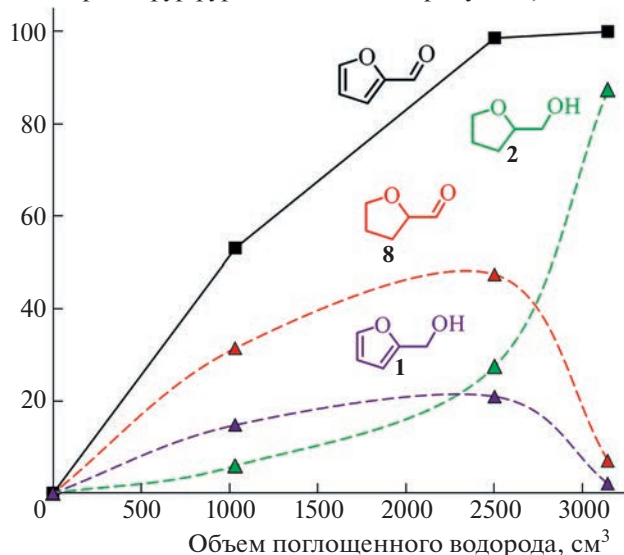


Рис. 8. Конверсия фурфурола и выход продуктов его аквафазного гидрирования (**1**, **2**, **8**) при температуре 90°C и давлении 2 МПа в зависимости от объема поглощенного в ходе реакции водорода. Рисунок создан авторами по данным работы [107].

правлении образования спирта **1** монотонно возрастала от 30 до 60%. Установлено, что предварительная активация катализаторов в атмосфере водорода при температуре 300°C способствует образованию сплавов Pd-Cu , состав которых зависит от количества введенной меди, а электронная структура этих сплавов, отличная от структуры чистого Pd , обеспечивает повышенную скорость гидрирования связи C=O .

В работе Дж. Ли (J. Lee) и соавт. [109] в аквафазном гидрировании фурфурола (100°C , 5 МПа) были исследованы монометаллические (Pd , Ru , Pt) и биметаллические (Pd-Ni , Pd-Co , Pd-Fe ,

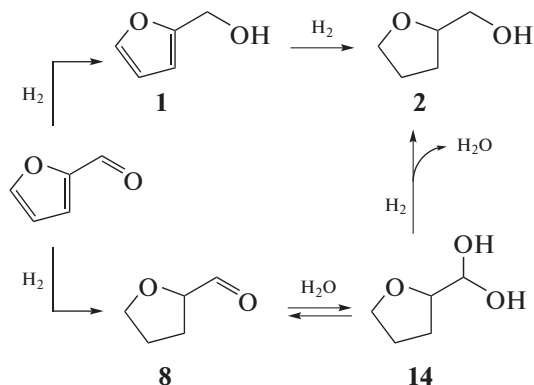


Схема 4. Превращения, протекающие при аквафазном гидрировании фурфурола в присутствии катализаторов 1% Pd/MgAlO_x [107].

Ru–Ni, Ru–Co, Ru–Fe, Pt–Ni, Pt–Co и Pt–Fe) катализаторы, нанесенные на оксид алюминия. Установлено, что наиболее заметный рост активности катализаторов Pd/Al₂O₃ и Ru/Al₂O₃ происходит при добавлении к ним Fe и Co. При этом палладий-железные катализаторы оказались наиболее активными, и образцы, содержащие биметаллические частицы состава Pd₁Fe₃ и Ru₁Fe₃, были соответственно в 9 и 2 раза активнее, чем их монометаллические аналоги. Введение Ni, Co и Fe в платиновый катализатор также приводило к увеличению скорости гидрирования фурфурола. Так, катализатор, содержащий частицы состава Pt₁Fe₃, был в 16 раз активнее, чем 3% Pt/Al₂O₃, а катализатор с частицами Pt₁Co₃ — в 9 раз активнее. В отличие от монометаллических образцов на биметаллических катализаторах основным продуктом аквафазного гидрирования фурфурола был спирт **1**. Даже при использовании катализаторов, содержащих палладий и рутений, доля спирта **2** в продуктах реакции не превышала 12%. Все биметаллические платиновые катализаторы обеспечивали высокую селективность образования спирта **1**.

Высокой селективности по спирту **1** при полном превращении фурфурола удалось достичь в работе [110] при использовании таких носителей основной природы, как MgO и Mg(OH)₂. Так, катализаторы на основе указанных носителей, содержащие 5% Pd и 5% Cu, обеспечивали при 110°C и 0.6 МПа полное превращение фурфурола и селективность по спирту **1** выше 98%. Функциональные свойства этих катализаторов сохранялись после пяти каталитических циклов без дополнительной обработки или реактивации.

III.2. Никелевые, кобальтовые и медные катализаторы

Высокая стоимость благородных металлов ограничивает широкое применение катализаторов на их основе и инициирует работы по синтезу каталитических композиций с использованием других переходных металлов. *Никельсодержащие катализаторы* известны своей высокой активностью в реакциях гидрирования. При их использовании в гидрировании фурфурола из-за сильного взаимодействия между фурановым циклом и никелевым центром происходит глубокое превращение в спирт **2** [111]. Более того, использование никелевых катализаторов на оксидных носителях кислотного типа позволяет в условиях аквафазного катализа получать из фурфурола алканы в одну стадию в результате протекания реакций гидрирования, гидрогенолиза связей C–O и дегидратации. В работе С. Чжан (X. Zhang) и соавт. [112] было изучено влияние природы носителя, содержания никеля в катализаторе и температуры

реакции на скорость превращения фурфурола и селективность образования *n*-пентана. Реакцию в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия и алюмосиликата с содержанием никеля от 6 до 17 мас. % проводили при давлении водорода 3 МПа с варьированием температуры в диапазоне от 110 до 220°C. Показано, что катализатор 14% Ni/SiO₂–Al₂O₃ более активен по сравнению с 14% Ni/γ-Al₂O₃, и конверсия фурфурола при температуре 140°C составила для них 63 и 19% соответственно. В присутствии катализатора 14% Ni/SiO₂–Al₂O₃ максимальная селективность по целевому пентану (более 95%) достигалась при температуре 140°C, а с увеличением температуры и ростом конверсии селективность снижалась до 60% из-за образования C₁- и C₂-продуктов. При этом на поверхности катализатора образуется значительное количество кокса, в результате чего каталитическая активность при повторном использовании оказывается существенно ниже.

В работе Я. Ян (Y. Yang) и соавт. [113], наоборот, кислотность оксида алюминия, выступающего в качестве носителя никелевых катализаторов, была ослаблена введением щелочноземельных металлов Mg, Ca, Sr, Ba. Данное модифицирование было выполнено с целью предотвращения реакций раскрытия фуранового цикла в ходе гидрирования фурфурола и привело к заметным изменениям в активности и селективности никелевых катализаторов. Каталитическая активность модифицированных образцов в гидрировании фурфурола при температуре 140°C и давлении водорода 4 МПа превышала активность Ni/Al₂O₃ и достигала максимального значения при введении бария. Для образца Ni/Ba–Al₂O₃ значение АКА составило 68 ч^{–1}, а селективность образования спирта **2** — 99%, тогда как для немодифицированного образца значения данных показателей составили 24 ч^{–1} и 16% соответственно, причем была повышена селективность в направлении образования циклопентанона **4** и циклопентанола **5**. Влияние модификатора объясняется изменением характера взаимодействия Ni с носителем, что приводит к изменению адсорбционных свойств поверхности по отношению к водороду и субстрату. Снижение кислотности носителя также способствовало повышению стабильности катализаторов: многоцикловые испытания катализатора Ni/Ba–Al₂O₃ показали отсутствие существенного снижения как конверсии фурфурола, так и селективности образования спирта **2**.

В работе О.Б. Бельской и соавт. [114] никелевые катализаторы Ni@NiAlO_x для аквафазного гидрирования фурфурола были синтезированы при использовании в качестве предшественников NiAl–СДГ с различным мольным соотношением металлов (Ni/Al = 2, 3 и 4). Поскольку катионы Ni²⁺ находились в структуре смешанных алюмо-

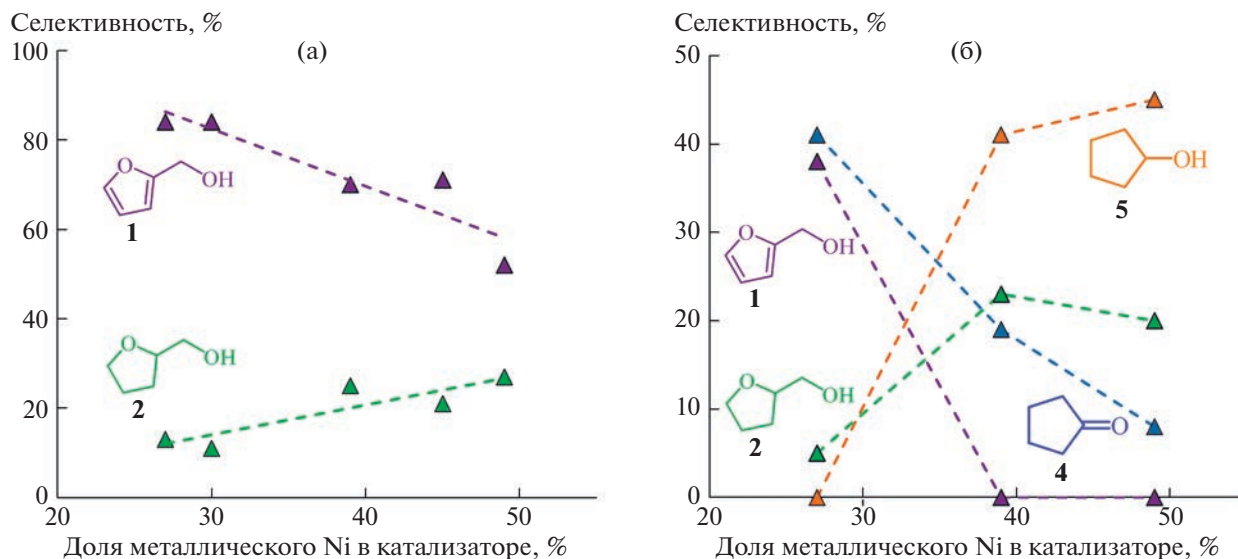


Рис. 9. Селективность по продуктам превращения фурфурола в зависимости от доли металлического Ni в катализаторе Ni@NiAlO_x (по данным рентгеновской дифрактометрии) в ходе аквафазного гидрирования при 90°C, 2 МПа (а) и при 150°C, 3 МПа (б). Рисунок создан авторами по данным работы [114].

никелевых гидроксидных слоев, после восстановительной обработки СДГ удалось получить дисперсные частицы металлического никеля (даже при его высоком содержании), которые были активными в гидрировании фурфурола. Варьирование мольного отношения Ni/Al и температуры восстановления позволило регулировать количество восстановленного никеля, размер его частиц и, соответственно, каталитические свойства (рис. 9а).

Максимальную активность в гидрировании фурфурола проявляли катализаторы с мольным соотношением Ni/Al, равным 4. При их использовании в мягких условиях аквафазного гидрирования (90°C, 2.0 МПа) степень превращения фурфурола достигала 93 и 98% при температурах восстановления катализатора 500 и 600°C соответственно. Более низкая температура восстановления катализатора и наличие в нем более дисперсных частиц никеля приводили к повышению скорости гидрирования и образованию в качестве основного продукта спирта **1** с селективностью 70%. При этом выбранные условия реакции позволили провести гидрирование фурфурола без заметного участия воды в его превращениях.

Увеличения каталитической активности в тех же условиях реакции (90°C, 2.0 МПа) при уменьшении содержания никеля удалось достичь при использовании катализаторов, полученных из NiMgAl-СДГ [115]. Синтез данных предшественников проводился методом соосаждения при варьировании доли никеля в составе двухвалентных металлов Ni/(Ni + Mg) = 1, 0.5 и 0.3 с сохранением мольного соотношения $M^{2+}/Al^{3+} = 3$. В результате при уменьшении содержания никеля в два и три

раза конверсия фурфурола увеличилась от 60% для Ni@NiAlO_x до 100% для обоих катализаторов Ni@NiMgAlO_x вследствие диспергирования частиц никеля при его разбавлении вторым двухвалентным металлом. Высокая активность полученных катализаторов способствовала более глубокому протеканию реакции гидрирования: селективность образования спирта **1** снизилась с 96 до 60% с соответствующим ростом селективности по спирту **2**. Аналогичный эффект более высокой активности катализаторов Ni@NiMgAlO_x, по сравнению с Ni@NiAlO_x, был получен для широкого круга композиций с соотношениями между двух- и трехвалентными катионами M^{2+}/Al^{3+} , равными 2, 3 и 4, и при использовании механохимического метода синтеза NiMgAl-СДГ [116].

В работе [114] также показано, что переход к более жестким условиям гидрирования фурфурола (150°C, 3.0 МПа) в присутствии катализаторов Ni@NiAlO_x инициирует гидролитическое раскрытие фуранового цикла с последующими перегруппировками. При использовании катализатора с мольным соотношением Ni/Al = 4, восстановленного при температуре 600°C и содержащего наибольшую долю металлического никеля (почти 50%, по данным рентгеновской дифрактометрии), достигалось полное превращение фурфурола, а основными продуктами гидрирования были спирты **2** и **5** (рис. 9б).

Особенность кобальтсодержащих катализаторов в аквафазном гидрировании фурфурола заключается в их высокой селективности в направлении образования спирта **1**. Однако их широкое применение ограничивают высокотемператур-

ные условия стадии активации металла и невысокая стабильность получаемых катализаторов [117, 118]. В работах [119, 120] как перспективный метод получения кобальтовых катализаторов рассматривается синтез с использованием CoAl-СДГ в качестве предшественника. При этом переход от традиционного синтеза СДГ методом соосаждения к механохимическому синтезу способствовал снижению температуры восстановления и лучшему диспергированию кобальта [119]. В результате катализаторы Co@CoAlO_x, полученные механохимическим методом, были почти вдвое активнее в гидрировании фурфурола, чем катализаторы того же состава, но полученные методом соосаждения: конверсия фурфурола в результате его гидрирования (при температуре 90°C и давлении 2 МПа) составляла соответственно 86 и 44%. Важно отметить, что, несмотря на установленные различия в структуре и активности полученных кобальтсодержащих катализаторов, все они характеризовались высокой селективностью образования спирта **1** (более 98%).

Особое внимание исследователей привлекают *медьсодержащие катализаторы*, которые также обладают высокой селективностью гидрирования фурфурола до спирта **1** [23, 25, 99, 121, 122]. Доказано [23, 99, 123], что фурфурол адсорбируется на поверхности Cu преимущественно в форме η¹-(O)-конфигурации, в результате чего гидрирование происходит селективно по связи C=O (рис. 7а). Следует учитывать, что медные катализаторы в процессе аквафазного гидрирования фурфурола могут быстро дезактивироваться продуктами конденсации [124], однако низкая стоимость и легкость окислительной регенерации делают их перспективным объектом исследований. Активность, стабильность и селективность медных катализаторов во многом определяются выбором носителя. Диоксид кремния, например, благодаря своим превосходным физическим и химическим свойствам, распространенности и низкой стоимости широко используется в качестве носителя Cu-содержащих катализаторов [121, 123]. В работе Ю. Ван (Y. Wang) и соавт. [125] исследована серия медных катализаторов, полученных с использованием различных носителей кислотной и основной природы: Al₂O₃, ZnO, SiO₂, MgO и ZSM-5. Содержание меди во всех катализаторах составляло 20 мас. %. Согласно данным температурно-программированной десорбции NH₃ и CO₂, общая кислотность образцов уменьшалась в ряду Cu/ZSM-5 > Cu/Al₂O₃ > Cu/SiO₂ > Cu/ZnO > Cu/MgO, а основность — в ряду Cu/MgO > Cu/Al₂O₃ > Cu/ZnO > Cu/SiO₂ > Cu/ZSM-5. Присутствие кислотных и основных центров на поверхности катализаторов существенно повлияло на их свойства в аквафазном гидрировании фурфурола (при 140°C, 4 МПа). Так, при исполь-

зовании катализатора Cu/ZSM-5 наблюдалось образование олигомеров, а в присутствии Cu/MgO перегруппировка фуранового цикла ингибировалась основными центрами и происходило селективное образование спирта **1**. В случае применения кислотно-основных амфипротных катализаторов (Cu/Al₂O₃, Cu/ZnO и Cu/SiO₂), в зависимости от активности катализатора, в реакционной смеси присутствовали кетоны **4** и **12** в различных соотношениях. Среди этих катализаторов Cu/ZnO обладал лучшими каталитическими характеристиками и позволил достичь 85%-го выхода кетона **4** при полной конверсии фурфурола. Установлено [99], что ZnO эффективно улучшает дисперсность Cu, тем самым увеличивая количество активных центров для реакции, а изменение электронной плотности меди в системе Cu/ZnO приводит не только к росту каталитической активности, но и снижает возможность дезактивации. Кроме того, оксигенофильный ZnO способен защитить карбонильную группу и уменьшить вероятность реакции декарбонилирования [99]. Для улучшения каталитических характеристик медных катализаторов гидрирования фурфурола в них часто вводят другие металлы. Предложены такие композиции, как CuZn [121], CuMgAl [121], CuFe [124], CuZnAl [121, 126] CuCo [120, 127], CuNi [70], полученные, в том числе, с использованием соответствующих СДГ.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В представленном обзоре обобщены и проанализированы способы регулирования физико-химических и функциональных свойств различных нанесенных металлических катализаторов в аквафазном гидрировании фурфурола. При этом особое внимание было уделено палладий-, никель-, кобальт- и медьсодержащим композициям, как наиболее распространенным и практически значимым в каталитическом гидрировании фурфурола. Основываясь на результатах многочисленных исследований, особенно выполненных в последние годы, можно выделить основные факторы, регулирование которых позволяет достигать необходимые показатели в ходе аквафазного гидрирования фурфурола (степень превращения фурфурола, скорость его гидрирования и селективность в определенном направлении реакции).

1. *Природа и содержание нанесенного металла.* Например, палладиевые и особенно никелевые катализаторы являются очень активными в реакциях гидрирования фуранового цикла, процессах его раскрытия и реакциях гидрогенолиза, тогда как кобальтовые и медные катализаторы демонстрируют высокую селективность в направлении гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта.

2. *Состав предшественника активного металла и условия приготовления катализатора* в существенной степени определяют электронное состояние, дисперсность и каталитические свойства нанесенного металла. Например, для кобальтовых катализаторов, полученных из CoAl-слоистых двойных гидроксидов, более дисперсные и активные в гидрировании фурфурола частицы кобальта образуются при механохимическом синтезе указанного предшественника. Состояние и каталитические свойства никеля в алюмоникелевых катализаторах, получаемых из NiAl-слоистых двойных гидроксидов, существенно зависят от соотношения Ni/Al в предшественнике и температуры его восстановления. Так, в катализаторе, восстановленном при более низкой температуре, частицы никеля имеют повышенную дисперсность и обеспечивают высокую скорость гидрирования фурфурола с селективным образованием фурфуролового спирта.

3. *Природа носителя.* Один и тот же активный металл, нанесенный на различные по природе носители, может катализировать превращения фурфурола в направлении различных продуктов. Большое значение имеют кислотно-основные свойства носителя. Так, палладиевые катализаторы на носителях основной природы (например, $MgAlO_3$) в аквафазном гидрировании фурфурола обеспечивают селективное образование тетрагидрофурфуролового спирта, тогда как аналогичные катализаторы, получаемые при использовании носителей с развитыми кислотными функциями (в том числе углеродных), активны в гидролитических процессах раскрытия и перегруппировки фуранового цикла, которые протекают при участии воды. Даже в пределах одного и того же материала, выбранного в качестве носителя, могут существовать многочисленные его разновидности, и катализаторы на их основе будут заметно различаться по своим функциональным свойствам, что хорошо иллюстрируется катализаторами типа Pd/C, prepared by different methods при использовании наноглобулярного углерода.

4. *Присутствие второго активного металла.* Как правило, биметаллические катализаторы характеризуются многократно более высокой активностью и/или селективностью в каталитической реакции, по сравнению с монометаллическими аналогами. Например, палладий-рутениевые катализаторы на углеродном носителе обеспечивают высокую селективность в аквафазном гидрировании фурфурола до циклопентанола, чего не удается достигнуть при использовании монометаллических катализаторов Pd/C и Ru/C в аналогичных условиях реакции.

5. *Условия аквафазного гидрирования.* Основными регулирующими параметрами являются температура, давление водорода, продолжительность

процесса (для периодического режима). Так, в мягких условиях аквафазного гидрирования фурфурола участие воды в каталитических превращениях минимизировано, тогда как гидротермальные условия приводят к вовлечению воды в гидролитические реакции раскрытия и перегруппировки фуранового цикла, что значительно расширяет спектр образующихся соединений.

Очевидно, что для направленного и “тонкого” регулирования каталитических свойств при изменении только одного параметра каталитической системы необходимо сохранять неизменность других факторов, влияющих на ход реакции. Как видно из представленных в обзоре примеров, отчасти это обеспечивается, например, одинаковыми условиями приготовления катализаторов и одинаковым содержанием в них металла. Но даже при самом тщательном выполнении этого требования оценить вклад какого-либо одного регулирующего параметра (например, отделить влияние функциональных групп от влияния других структурных и физико-химических свойств углеродного носителя; разделить электронный и размерный эффекты для нанесенного металла) оказывается затруднительным, поскольку все факторы взаимосвязаны и лишь в некоторых случаях один из них можно считать преобладающим.

Несмотря на прогресс, достигнутый на сегодняшний день в области разработки эффективных катализаторов для гидрирования фурфурола, потенциал этого соединения, получаемого из возобновляемого сырья, в синтезе ценных продуктов органического синтеза и дальнейшая оптимизация каталитических систем и условий процесса по-прежнему открывают широкий спектр возможностей. Мы надеемся, что представленные в настоящем обзоре результаты будут полезными как с теоретической точки зрения для дальнейшего развития каталитической химии фурановых соединений, так и в практическом плане при разработке новых каталитических технологий производства востребованных органических продуктов из возобновляемого сырья.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука, 1990. 302 с.
2. Huber G.W., Iborra S., Corma A. // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 9. P. 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
3. Serrano-Ruiz J.C., West R.M., Dumesic J.A. // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2010. V. 1. P. 79–100. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100935>
4. Мурзин Д.Ю., Симакова И.Л. // Катализ в промышленности. 2011. № 3. С. 8–40.
5. Besson M., Gallezot P., Pinel C. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 3. P. 1827–1870. <https://doi.org/10.1021/cr4002269>
6. Chemical Catalysts for Biomass Upgrading. Crocker M., Santillan-Jimenez E. (Eds.). Weinheim: Wiley-VCH, 2020. 619 p. <https://doi.org/10.1002/9783527814794>
7. Deng F., Amarasekara A.S. // Ind. Crops Prod. 2021. V. 159. Article 113055. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113055>
8. Zeitsch K.J. The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products. Amsterdam: Elsevier, 2000. 358 p. [https://doi.org/10.1016/S0167-7675\(00\)80001-9](https://doi.org/10.1016/S0167-7675(00)80001-9)
9. Морозов Е.Ф. Производство фурфурола. М.: Лесная промышленность, 1988. 200 с.
10. Ye L., Han Y., Wang X., Lu X., Qi X., Yu H. // Mol. Catal. 2021. V. 515. Article 111899. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111899>
11. Yong K.J., Wu T.Y., Lee C.B.T.L., Lee Z.J., Liu Q., Jahim J.M., Zhou Q., Zhang L. // Biomass Bioenergy. 2022. V. 161. Article 106458. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106458>
12. Cousin E., Namhaed K., Pérès Y., Cognet P., Delmas M., Hermansyah H., Gozan M., Alaba P.A., Aroua M.K. // Sci. Total Environ. 2022. V. 847. Article 157599. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157599>
13. Stenhouse J. // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. Ser. 3. 1841. V. 18. № 115. P. 122–124. <https://doi.org/10.1080/14786444108650258>
14. LaForge F.B., Mains G.H. // Ind. Eng. Chem. 1923. V. 15. № 8. P. 823–829. <https://doi.org/10.1021/ie50164a022>
15. Brownlee H.J., Miner C.S. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 201–204. <https://doi.org/10.1021/ie50458a005>
16. Четвериков Н.М., Лазарев А.И. Фурфурол и его производство. М.: Снабтехиздат, 1933. 48 с.
17. Jaswal A., Singh P.P., Mondal T. // Green Chem. 2022. V. 24. № 2. P. 510–551. <https://doi.org/10.1039/D1GC03278J>
18. Namsaraev Z.B., Gotovtsev P.M., Komova A.V., Vasilov R.G. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 81. P. 625–634. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.045>
19. Kabbour M., Luque R. Furfural as a platform chemical: from production to applications. In: Recent advances in development of platform chemicals. Saravanamurugan S., Pandey A., Li H., Riisager A. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 2020. P. 283–297. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64307-0.00010-X>
20. Li X., Jia P., Wang T. // ACS Catal. 2016. V. 6. № 11. P. 7621–7640. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01838>
21. Mariscal R., Maireles-Torres P., Ojeda M., Sádaba I., López Granados M. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. № 4. P. 1144–1189. <https://doi.org/10.1039/C5EE02666K>
22. Long J., Xu Y., Zhao W., Li H., Yang S. // Front. Chem. 2019. V. 7. Article 529. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00529>
23. Chen S., Wojcieszak R., Dumeignil F., Marceau E., Royer S. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 22. P. 11023–11117. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00134>
24. Zhang S., Ma H., Sun Y., Liu X., Zhang M., Luo Y., Gao J., Xu J. // Chin. J. Catal. 2021. V. 42. № 12. P. 2216–2224. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63842-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63842-1)
25. Wang Y., Zhao D., Rodríguez-Padrón D., Len C. // Catalysts. 2019. V. 9. № 10. Article 796. <https://doi.org/10.3390/catal9100796>
26. Yu Z., Lu X., Wang X., Xiong J., Li X., Zhang R., Ji N. // ChemSusChem. 2020. V. 13. № 19. P. 5185–5198. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001467>
27. Long J., Zhao W., Li H., Yang S. Furfural as a renewable chemical platform for furfuryl alcohol production. In: Recent advances in development of platform chemicals. Saravanamurugan S., Pandey A., Li H., Riisager A. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 2020. P. 299–322. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64307-0.00011-1>
28. Zhang J., Li D., Yuan H., Wang S., Chen Y. // J. Fuel Chem. Technol. 2021. V. 49. № 12. P. 1752–1767. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60135-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60135-4)
29. Wojcik B.H. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 210–216. <https://doi.org/10.1021/ie50458a007>
30. Nishimura S. Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons, 2001. 664 p.
31. Пономарев А.А. Синтезы и реакции фурановых веществ. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1960. 244 с.
32. Бельский И.Ф., Шостаковский В.М. Катализ в химии фурана. М.: Наука, 1972. 230 с.
33. Шиманская М.В., Юсковец Ж.Г., Столкус В.В., Славинская В.А., Крейле Д.Р., Авотс А.А. Контактные реакции фурановых соединений. Рига: Зинатне, 1985. 301 с.
34. Nakagawa Y., Tamura M., Tomishige K. // Catal. Surv. Asia. 2015. V. 19. № 4. P. 249–256. <https://doi.org/10.1007/s10563-015-9194-2>
35. Tan J., Su Y., Gao K., Cui J., Wang Y., Zhao Y. // J. Fuel Chem. Technol. 2021. V. 49. № 6. P. 780–790. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60036-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60036-1)
36. Li C.-J., Chen L. // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. № 1. P. 68–82. <https://doi.org/10.1039/B507207G>

37. Mika L.T., Cséfalvay E., Horváth I.T. // Catal. Today. 2015. V. 247. P. 33–46.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.043>
38. Kitanosono T., Masuda K., Xu P., Kobayashi S. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 2. P. 679–746.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00417>
39. Zhao Z., Bababrik R., Xue W., Li Y., Briggs N.M., Nguyen D.-T., Nguyen U., Crossley S.P., Wang S., Wang B., Resasco D.E. // Nat. Catal. 2019. V. 2. № 5. P. 431–436.
<https://doi.org/10.1038/s41929-019-0257-z>
40. Siegel H., Eggersdorfer M. Ketones. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. V. 20. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. P. 187–207.
https://doi.org/10.1002/14356007.a15_077
41. Kleemann A., Engel J., Kutscher B., Reichert D. Pharmaceutical substances: syntheses, patents and applications of the most relevant AIPs. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2009. 1800 p.
<https://doi.org/10.1055/b-0035-108665>
42. Surburg H., Panten J. Common fragrance and flavor materials. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 318 p.
<https://doi.org/10.1002/3527608214>
43. Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Жижина Е.Г. // Катализ в промышленности. 2022. Т. 22. № 2. С. 5–17.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2022-2-5-17>
44. Очнева В.А., Тростянецкая В.Л., Аленкин А.В., Силаева Н.А., Шаповалова Т.А., Тудоровский Э.Л. Способ получения 4,4'-азобис-(4-цианпентанола). Патент РФ № 2243212. 2004.
45. Shaik R., Rao H.S.P. // Mini-Rev. Org. Chem. 2022. V. 19. № 1. P. 111–124.
<https://doi.org/10.2174/1570193X18666210204113412>
46. Mäki-Arvela P., Hájek J., Salmi T., Murzin D.Yu. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 292. P. 1–49.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.045>
47. Zhang L., Zhou M., Wang A., Zhang T. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 2. P. 683–733.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00230>
48. Luneau M., Lim J.S., Patel D.A., Sykes E.C.H., Friend C.M., Sautet P. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 23. P. 12834–12872.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00582>
49. Стахеев А.Ю., Машковский И.С., Баева Г.Н., Телегина Н.С. // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. № 2. С. 68–78.
50. Industrial catalytic processes for fine and specialty chemicals. Joshi S.S., Ranade V.V. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 2016. 756 p.
<https://doi.org/10.1016/C2013-0-18518-2>
51. Serp P., Machado B. Nanostructured carbon materials for catalysis. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015. 555 p.
<https://doi.org/10.1039/9781782622567>
52. Mao Z., Gu H., Lin X. // Catalysts. 2021. V. 11. № 9. Article 1078.
<https://doi.org/10.3390/catal11091078>
53. Аль-Вадхав Х.А. // Вестн. МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 3–18.
54. Van Vaerenbergh B., Lauwaert J., Vermeir P., De Clercq J., Thybaut J.W. // Adv. Catal. 2019. V. 65. P. 1–120.
<https://doi.org/10.1016/bs.acat.2019.10.001>
55. Семиколенов В.А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 320–331.
<https://doi.org/10.1070/RC1992v061n02ABEH000938>
56. Gerber I.C., Serp P. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 2. P. 1250–1349.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00209>
57. Zhu J., Holmen A., Chen D. // ChemCatChem. 2013. V. 5. № 2. P. 378–401.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201200471>
58. Su D.S. Carbon nanotubes and related carbonaceous structures. In: Nanomaterials in Catalysis. Serp P., Philippot K. (Eds.). Weinheim: Wiley-VCH, 2013. P. 331–374.
<https://doi.org/10.1002/9783527656875.ch9>
59. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. // Химия твердого топлива. 2020. № 6. С. 23–28.
<https://doi.org/10.31857/S0023117720060080>
60. Мироненко Р.М., Лихолобов В.А., Бельская О.Б. // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 1. Статья № RCR5017.
<https://doi.org/10.1070/RCR5017>
61. Vogler C.O., Voll M. Carbon black. In: Industrial carbon and graphite materials: raw materials, production and applications. V. 2. Jäger H., Frohs W. (Eds.). Weinheim: Wiley-VCH, 2021. P. 533–601.
<https://doi.org/10.1002/9783527674046.ch10>
62. Гольмисарян Т.Г., Капустин В.М., Левенберг И.П. Технический углерод: морфология, свойства, производство. М.: Каучук и резина, 2017. 586 с.
63. Khodabakhshi S., Fulvio P.F., Andreoli E. // Carbon. 2020. V. 162. P. 604–649.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.058>
64. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Gulyaeva T.I., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I., Lavrenov A.V., Likhonobov V.A. // Catal. Today. 2015. V. 249. P. 145–152.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.037>
65. Mironenko R.M., Belskaya O.B. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2141. № 1. Article 020010.
<https://doi.org/10.1063/1.5122029>
66. Maccarrone M.J., Lederhos C.R., Torres G., Betti C., Coloma-Pascual F., Quiroga M.E., Yori J.C. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 441–442. P. 90–98.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.016>
67. Hronec M., Fulajtarová K. // Catal. Commun. 2012. V. 24. P. 100–104.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.03.020>
68. Hronec M., Fulajtarová K., Liptaj T. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 437–438. P. 104–111.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.018>
69. Hronec M., Fulajtarová K., Vávra I., Soták T., Dobročka E., Mičušík M. // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 181. P. 210–219.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.046>
70. Yang Y., Du Z., Huang Y., Lu F., Wang F., Gao J., Xu J. // Green Chem. 2013. V. 15. № 7. P. 1932–1940.
<https://doi.org/10.1039/c3gc37133f>
71. Antunes M.M., Lima S., Fernandes A., Ribeiro M.F., Chadwick D., Hellgardt K., Pillinger M., Valente A.A. //

- Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 237. P. 521–537.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.004>
72. Liu F., Liu Q., Xu J., Li L., Cui Y.-T., Lang R., Li L., Su Y., Miao S., Sun H., Qiao B., Wang A., Jérôme F., Zhang T. // Green Chem. 2018. V. 20. № 8. P. 1770–1776.
<https://doi.org/10.1039/c8gc00039e>
73. Verrier C., Moebis-Sanchez S., Queneau Y., Popowycz F. // Org. Biomol. Chem. 2018. V. 16. № 5. P. 676–687.
<https://doi.org/10.1039/c7ob02962d>
74. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Talsi V.P., Likholobov V.A. // J. Catal. 2020. V. 389. P. 721–734.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.07.013>
75. Shangguan J., Chin Y.-H. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 3. P. 1763–1778.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03470>
76. Mironenko R.M., Talsi V.P., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Belskaya O.B. // React. Kinet. Mech. Catal. 2019. V. 126. № 2. P. 811–827.
<https://doi.org/10.1007/s11144-018-1505-y>
77. Sharma G., Kumar A., Sharma S., Naushad Mu., Dwivedi R.P., ALOthman Z.A., Mola G.T. // J. King Saud Univ. Sci. 2019. V. 31. № 2. P. 257–269.
<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2017.06.012>
78. Loza K., Heggen M., Eppele M. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 21. Article 1909260.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201909260>
79. Fan J., Du H., Zhao Y., Wang Q., Liu Y., Li D., Feng J. // ACS Catal. 2020. V. 10. № 22. P. 13560–13583.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03280>
80. Singh S.K. // Asian J. Org. Chem. 2018. V. 7. № 10. P. 1901–1923.
<https://doi.org/10.1002/ajoc.201800307>
81. Wu D., Kusada K., Kitagawa H. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2016. V. 17. № 1. P. 583–596.
<https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1221727>
82. Huang C., Yang X., Yang H., Huang P., Song H., Liao S. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 315. P. 138–143.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.011>
83. Chen J., Liu X., Zhang F. // Chem. Eng. J. 2015. V. 259. P. 43–52.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.049>
84. Suppino R.S., Landers R., Cobo A.J.G. // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 525. P. 41–49.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.038>
85. Zhang J., Gao K., Wang S., Li W., Han Y. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 11. P. 6447–6456.
<https://doi.org/10.1039/c6ra26142f>
86. Zhu T., Yang M., Chen X., Dong Y., Zhang Z., Cheng H. // J. Catal. 2019. V. 378. P. 382–391.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.08.032>
87. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Лихолобов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 4. С. 673–676.
88. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Лихолобов В.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 347–354.
<https://doi.org/10.7868/S0453881118030140>
89. Gallezot P., Richard D. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1998. V. 40. № 1–2. P. 81–126.
<https://doi.org/10.1080/01614949808007106>
90. Coq B., Figueras F. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 173. № 1–2. P. 117–134.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00148-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00148-0)
91. Lee J., Xu Y., Huber G.W. // Appl. Catal. B: Environ. 2013. V. 140–141. P. 98–107.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.031>
92. Li H., Zhao Y., Gao C., Wang Y., Sun Z., Liang X. // Chem. Eng. J. 2012. V. 181–182. P. 501–507.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.029>
93. Huo J., Johnson R.L., Duan P., Pham H.N., Mendivelso-Perez D., Smith E.A., Datye A.K., Schmidt-Rohr K., Shanks B.H. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. № 4. P. 1151–1160.
<https://doi.org/10.1039/C7CY02098H>
94. Ravenelle R.M., Copeland J.R., Kim W.-G., Crittenden J.C., Sievers C. // ACS Catal. 2011. V. 1. № 5. P. 552–561.
<https://doi.org/10.1021/cs1001515>
95. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Talsi V.P., Gulyaeva T.I., Kazakov M.O., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I., Lavrenov A.V., Likholobov V.A. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 469. P. 472–482.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.027>
96. Salnikova K.E., Matveeva V.G., Larichev Yu.V., Bykov A.V., Demidenko G.N., Shkileva I.P., Sulman M.G. // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 142–148.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.036>
97. Zhang M., Yang J.-H. // ChemistrySelect. 2022. V. 7. № 9. Article e202200013.
<https://doi.org/10.1002/slct.202200013>
98. Ramirez-Barria C., Isaacs M., Wilson K., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 563. P. 177–184.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.010>
99. Zhang J., Wu D. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 260. Article 124152.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124152>
100. Aldosari O.F., Iqbal S., Miedziak P.J., Brett G.L., Jones D.R., Liu X., Edwards J.K., Morgan D.J., Knight D.K., Hutchings G.J. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 1. P. 234–242.
<https://doi.org/10.1039/C5CY01650A>
101. Bhogswararao S., Srinivas D. // J. Catal. 2015. V. 327. P. 65–77.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.018>
102. Nakagawa Y., Takada K., Tamura M., Tomishige K. // ACS Catal. 2014. V. 4. № 8. P. 2718–2726.
<https://doi.org/10.1021/cs500620b>
103. Tamura M., Tokonami K., Nakagawa Y., Tomishige K. // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 63. P. 7034–7036.
<https://doi.org/10.1039/C3CC41526K>
104. Chen J., Lu F., Zhang J., Yu W., Wang F., Gao J., Xu J. // ChemCatChem. 2013. V. 5. № 10. P. 2822–2826.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201300316>
105. Nakagawa Y., Tamura M., Tomishige K. // J. Jpn. Pet. Inst. 2017. V. 60. № 1. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1627/jpi.60.1>
106. Salnikova K.E., Larichev Yu.V., Sulman E.M., Bykov A.V., Sidorov A.I., Demidenko G.N., Sulman M.G., Bronstein L.M., Matveeva V.G. // ChemPlusChem. 2020. V. 85. № 8. P. 1697–1703.
<https://doi.org/10.1002/cplu.202000383>

107. Belskaya O.B., Zaikovskii V.I., Gulyaeva T.I., Talsi V.P., Trubina S.V., Kvashnina K.O., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I., Likholobov V.A. // *J. Catal.* 2020. V. 392. P. 108–118.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.09.021>
108. Lesiak M., Binczarski M., Karski S., Maniukiewicz W., Rogowski J., Szubiakiewicz E., Berłowska J., Dziugan P., Witońska I. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 395. P. 337–348.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.041>
109. Lee J., Kim Y.T., Huber G.W. // *Green Chem.* 2014. V. 16. № 2. P. 708–718.
<https://doi.org/10.1039/c3gc41071d>
110. Fulajtárova K., Soták T., Hronec M., Vávra I., Dobročková E., Omastová M. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 502. P. 78–85.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.031>
111. Liu L., Lou H., Chen M. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. № 33. P. 14721–14731.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.188>
112. Zhang X., Wang T., Ma L., Wu C. // *Fuel.* 2010. V. 89. № 10. P. 2697–2702.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.043>
113. Yang Y., Ma J., Jia X., Du Z., Duan Y., Xu J. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 56. P. 51221–51228.
<https://doi.org/10.1039/C6RA05680F>
114. Belskaya O.B., Mironenko R.M., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Muromtsev I.V., Trubina S.V., Zvereva V.V., Likholobov V.A. // *Catalysts.* 2022. V. 12. № 6. Article 598.
<https://doi.org/10.3390/catal12060598>
115. Stepanova L.N., Belskaya O.B., Leont'eva N.N., Kobzar E.O., Salanov A.N., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Likholobov V.A. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 263. Article 124091.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124091>
116. Kobzar E.O., Stepanova L.N., Leont'eva N.N., Belskaya O.B. // *AIP Conf. Proc.* 2020. V. 2301. № 1. Article 030010.
<https://doi.org/10.1063/5.0032858>
117. Ma Y., Xu G., Wang H., Wang Y., Zhang Y., Fu Y. // *ACS Catal.* 2018. V. 8. № 2. P. 1268–1277.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03470>
118. Li H., Chai W.-M., Luo H.-S., Li H.-X. // *Chin. J. Chem.* 2006. V. 24. № 12. P. 1704–1708.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.200690319>
119. Бельская О.Б., Лихолобов В.А. // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. № 6. С. 695–723.
<https://doi.org/10.31857/S0453881122060016>
120. Stepanova L.N., Mironenko R.M., Kobzar E.O., Leont'eva N.N., Gulyaeva T.I., Vasilevich A.V., Serkova A.N., Salanov A.N., Lavrenov A.V. // *Eng.* 2022. V. 3. № 4. P. 400–411.
<https://doi.org/10.3390/eng3040029>
121. Villaverde M.M., Bertero N.M., Garetto T.F., Marchi A.J. // *Catal. Today.* 2013. V. 213. P. 87–92.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.031>
122. Gong W., Chen C., Zhang Y., Zhou H., Wang H., Zhang H., Zhang Y., Wang G., Zhao H. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 3. P. 2172–2180.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02343>
123. Sithisa S., Sooknoi T., Ma Y., Balbuena P.B., Resasco D.E. // *J. Catal.* 2011. V. 277. № 1. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.10.005>
124. Yan K., Chen A. // *Fuel.* 2014. V. 115. P. 101–108.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.042>
125. Wang Y., Zhu W., Sang S., Gao L., Xiao G. // *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2017. V. 12. № 3. P. 422–431.
<https://doi.org/10.1002/apj.2085>
126. Guo J., Xu G., Han Z., Zhang Y., Fu Y., Guo Q. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 10. P. 2259–2266.
<https://doi.org/10.1021/sc5003566>
127. Li X.-L., Deng J., Shi J., Pan T., Yu C.-G., Xu H.-J., Fu Y. // *Green Chem.* 2015. V. 17. № 2. P. 1038–1046.
<https://doi.org/10.1039/C4GC01601G>

AQUEOUS-PHASE HYDROGENATION OF FURFURAL IN THE PRESENCE OF SUPPORTED METALLIC CATALYSTS OF DIFFERENT TYPES. A REVIEW

R. M. Mironenko^{a, #}, O. B. Belskaya^a, and Corresponding Member of the RAS V. A. Likholobov^b

^a Center of New Chemical Technologies BIC, 644040, Omsk, Russian Federation

^b Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

[#] E-mail: mironenko@ihcp.ru

Hydrogenation of furfural in the presence of heterogeneous catalysts has recently attracted increased interest as a method for the synthesis of oxygen-containing compounds of various classes based on renewable raw materials. The composition of the catalyst and the conditions of its preparation essentially determine which of the routes of reductive conversions during the hydrogenation of furfural will be predominant. The present review summarizes and analyzes methods for controlling the physicochemical and functional properties of various metal catalysts with an emphasis on Pd-, Ni-, Co, and Cu-containing catalytic compositions, as the most common and practically significant in the hydrogenation of furfural. Many examples show the influence of the nature of the support, the composition of the active metal precursor, and the conditions for the formation of metal nanoparticles on the activity and selectivity of supported catalysts in the reductive conversions of furfural under aqueous-phase hydrogenation conditions. Promising directions of research on the development of methods for the synthesis of efficient catalysts with controlled functional properties in the hydrogenation of furfural are considered. The bibliography includes 127 references.

Keywords: furfural, catalytic hydrogenation, aqueous-phase catalysis, palladium catalysts, nickel catalysts, cobalt catalysts, copper catalysts