

УДК 544.4.7+546.96+547.72

## ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА НА РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© 2024 г. Л. А. Куликов<sup>1</sup>, Д. А. Макеева<sup>1</sup>, А. М. Дубиняк<sup>1,\*</sup>, М. В. Теренина<sup>1</sup>, Ю. С. Кардашева<sup>1</sup>, С. В. Егазарьянц<sup>1</sup>, А. Ф. Бикбаева<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1,2</sup>, Э. А. Караханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

\* E-mail: atesller@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2023

После доработки 07.02.2024

Принята к публикации 01.04.2024

Рассмотрено гидрирование фурфурола в присутствии рутениевых катализаторов на основе пористых ароматических каркасов. Синтез катализаторов проводили с использованием носителей PAF-30-SO<sub>3</sub>H, PAF-30-NH<sub>2</sub> и PAF-30. Полученные катализаторы испытаны в гидрировании фурфурола в воде и в тетрагидрофуране с концентрацией 10 мас. % в температурном диапазоне 90–250°C и давлении водорода 3 МПа. Показано, что наибольшая конверсия фурфурола (96%) достигается при гидрировании фурфурола в воде на катализаторе Ru-PAF-30 при 250°C, но реакция протекает не селективно. Основными продуктами реакции были фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, циклопентанон. Наибольший выход циклопентанона 71% (конверсия 80%, селективность 89%), достигается при гидрировании фурфурола на катализаторе Ru-PAF-30 при 200°C, а селективное гидрирование фурфурола до фурфурилового спирта возможно или в среде тетрагидрофурана (ТГФ), или при гидрировании в среде воды при низких температурах (90–150°C).

**Ключевые слова:** фурфурол; рутений; гидрирование; гетерогенный катализ; пористые ароматические каркасы

DOI: 10.56304/S2414215824010040; EDN: HNNJZC

Постепенное истощение запасов нефти и газа вынуждает исследователей по всему миру проводить поиск альтернативных подходов и технологий получения компонентов топлив и ценных химических продуктов из нетрадиционного углеродсодержащего сырья [1]. Одним из важнейших потенциальных источников данных веществ выступает лигноцеллюлозная биомасса, состоящая из лигнина (15–20%), целлюлозы (40–50%) и гемицеллюлозы (25–35%). Россия, на территории которой находится около 20–25% всех мировых запасов древесины, обладает высоким сырьевым потенциалом, поэтому развитие технологий переработки отходов деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, отходов от сельскохозяйственной продукции особенно важно для нашей страны [2]. Например, переработка лигнина позволяет получать как различные ценные ароматические соединения, такие как фенолы, бензол, толуол и ксилолы, так и насыщенные углеводороды нафтенового ряда, использующиеся

как компоненты топлив [3–5]. В свою очередь, переработка целлюлозы и гемицеллюлозы открывает путь к получению широкого круга платформных молекул: глюкозе и ксилозе, глицерину и сорбиту, левулиновой и молочной кислотам, фурфуролу и 5-гидроксиметилфурфуролу.

Среди перечисленных выше соединений фурфурол (обозначаемый далее ФАЛЬ) обладает особенной ценностью: он сам и его производные находят применение в более чем 70 направлениях и отраслях промышленности, включая синтез полимерных материалов, клеев, гербицидов и инсектицидов, растворителей, компонентов топлив, фармацевтических субстанций и лекарств [6]. Будучи непределемым гетероциклическим альдегидом, фурфурол обладает высокой химической активностью и легко вступает в различные химические превращения. Многие из ценных продуктов на основе фурфурола, такие как ТГФ, 2-метилфуран (2-МФ), циклопентанон (ЦПОН), 1,5-пентандиол (1,5-ПДОЛ), получаются

при его каталитическом гидрировании; при этом состав получаемых продуктов зависит от активной фазы используемого катализатора [7–10], носителя и условий реакции (температуры, давления и растворителя) [11–14]. Высокую активность во всех указанных процессах проявляют переходные и благородные металлы, например Ru, Pt, Ni и Pd [7, 8, 10, 15], причем наиболее активными и изученными на данный момент считаются палладиевые катализаторы. Однако, часто гидрирование фурфурола протекает неселективно, что приводит к дополнительным затратам на разделение и очистку продуктов реакции. Поэтому до сих пор ведутся работы по разработке новых каталитических систем для гидрирования фурфурола. В последние годы растет количество научных работ, посвященных гидрированию фурфурола на рутениевых катализаторах, проявляющих высокую активность и селективность в описываемой реакции [16, 17].

Контролировать селективность активной фазы катализатора возможно за счет добавления промоторов или со-катализаторов, а также путем выбора оптимальной реакционной среды и носителя. Кроме того, носитель должен не только способствовать обеспечению селективности катализатора при сохранении активности, но также эффективно стабилизировать частицы активной фазы и быть устойчивым к зачастую довольно жестким условиям гидрирования фурфурола: повышенным давлениям и температурам, а также высокому содержанию воды [18]. Всем указанным выше требованиям отвечают пористые ароматические каркасы — класс пористых органических полимеров, представляющих собой открытые трехмерные структуры, образованные ковалентно связанными бензольными кольцами [19]. Их отличают высокие значения удельных площадей поверхности и развитая пористость, способствующие стабилизации и контролю морфологии формирующихся в их структуре наночастиц, а также высокая устойчивость даже в условиях агрессивных сред [20, 21]. Возможность относительно простой модификации материалов функциональными группами как кислотной, так и основной природы, открывает возможности к настройке электронных и геометрических параметров активной фазы, а также способствует дополнительной стабилизации частиц металлов и более эффективному диспергированию материала в широком ряду реакционных сред [21].

Ранее в наших работах была показана возможность использования пористых ароматических каркасов для синтеза катализаторов на основе наночастиц переходных металлов для процессов гидрооблагораживания компонентов лигнинной бионефти [5, 22, 23] и гидрирования левулиновой

кислоты [24]. Активность, стабильность и селективность катализаторов зависела от применяемого металла, структуры каркаса и введенных в него функциональных групп.

Цель данной работы — изучение активности рутениевых катализаторов на основе трех различных носителей — PAF-30 и его производных PAF-30-NH<sub>2</sub> и PAF-30-SO<sub>3</sub>H, модифицированных амино- и сульфогруппами соответственно — в гидрировании фурфурола в воде и апротонном растворителе (ТГФ), а также установление основных продуктов гидрирования фурфурола и изучение влияния температуры на состав продуктов реакции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные вещества и материалы.** В работе были использованы следующие реактивы: фурфурол C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (99%, Sigma-Aldrich, США), тетрагидрофуран C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (х. ч., Компонент-реактив, Россия), этиловый спирт C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (ч. д. а. ИРЕА 2000, Россия), гидрат хлорида рутения RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (ч., Аурат, Россия), 1,5-циклооктадиен, COD (99%, Sigma-Aldrich, США), хлорсульфоновая кислота HSO<sub>3</sub>Cl (99%, Sigma-Aldrich, США), дигидрат хлорида олова(II) SnCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (99%, Sigma Aldrich, США), азотная кислота HNO<sub>3</sub> (х. ч., «Компонент-реактив», Россия), трифторуксусная кислота CF<sub>3</sub>COOH (99.9%, ABCR, Германия), боргидрид натрия NaBH<sub>4</sub> (98%, Sigma-Aldrich, США).

**Синтез носителей и катализаторов.** Синтез носителей и катализаторов проведен в работе [24]. Описание некоторых использованных методик приведено ниже.

*Носитель PAF-30* синтезирован из 4,4'-бифенилдиборной кислоты и тетракис[*n*-бромфенил]метана через кросс-сочетание Сузуки по методике, описанной ранее [25].

*Носитель PAF-30-NH<sub>2</sub>* синтезирован по описанной в работах [26, 27] методике путем нитрования материала PAF-30 азотной кислотой в среде трифторуксусной кислоты и последующим восстановлением нитрогрупп хлоридом олова(II) в среде ТГФ.

*Носитель PAF-30-SO<sub>3</sub>H* синтезирован путем сульфирования материала PAF-30 раствором хлорсульфоновой кислоты в дихлорметане по методике, описанной в работе [28].

Синтез катализаторов проводили при помощи пропитки носителей раствором хлорида рутения в этаноле. В типичном эксперименте 11 мг хлорида рутения растворяли в 10 мл этанола, после чего в случае катализаторов Ru-PAF-30 и Ru-PAF-30-SO<sub>3</sub>H в раствор дополнительно добавляли 2 мл 1,5-циклооктадиена для улучшения диффузии металла в

поры носителя за счет образования олеофильного комплекса с хлоридом рутения. Далее к полученной смеси прибавляли 100 мг порошка носителя (PAF-30, PAF-30-NH<sub>2</sub> или PAF-30-SO<sub>3</sub>H) и вели его пропитку при перемешивании в течение 10 ч при температуре 50°C. После этого к смеси добавляли раствор борогидрида натрия в смеси воды и этанола (1:1) и вели перемешивание при температуре 50°C еще 10 ч. Полученные катализаторы выделяли фильтрованием, промывали этиловым спиртом и водой. Катализатор Ru-PAF-30-SO<sub>3</sub>H до промывки водой дополнительно промывали 1.0 М раствором серной кислоты. Далее полученные катализаторы сушили при пониженном давлении на роторном испарителе.

**Приборы и методы. Элементный анализ.** Содержание металлов в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu, Япония). Элементный состав полученных пористых ароматических каркасов определяли при помощи анализатора Thermo Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, США). Анализы проведены с использованием оборудования ЦКП ИНХС РАН «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии».

**Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота.** Текстульные характеристики образцов определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (США). Перед анализом, образцы были дегазированы при температуре 120°C в течение 8 ч. Удельную площадь поверхности  $S$  рассчитывали по модели БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) в диапазоне относительных давлений  $P/P_0 = 0.05–0.2$ . Общий объем пор был определен при относительном давлении  $P/P_0 = 0.94$ . Площадь микропор рассчитывали по модели  $t$ -plot; размер пор оценивали как отношение учетверенного объема пор к удельной площади поверхности пор ( $4V_{\text{пор}}/A_{\text{пор}}$ ).

**Просвечивающая электронная микроскопия.** Исследование катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было выполнено на приборе Jeol JEM-2100 (Япония) с кратностью увеличения от 50 до 1 500 000 и разрешением изображения 0.19 нм при напряжении 200 кВ. Анализ проведен в ЦКП «Материаловедение и металлургия» МИСиС.

**Газовая хроматография.** Анализ продуктов реакции проводили методом газовой хромато-масс-спектрографии на приборе Leco Pegasus® GC×GC-HRT 4D (США) с параллельным детектированием компонентов на времяпролетном масс-спектрометре и пламенно-ионизационном детекторе. Установление структуры компонентов осуществляли при помощи

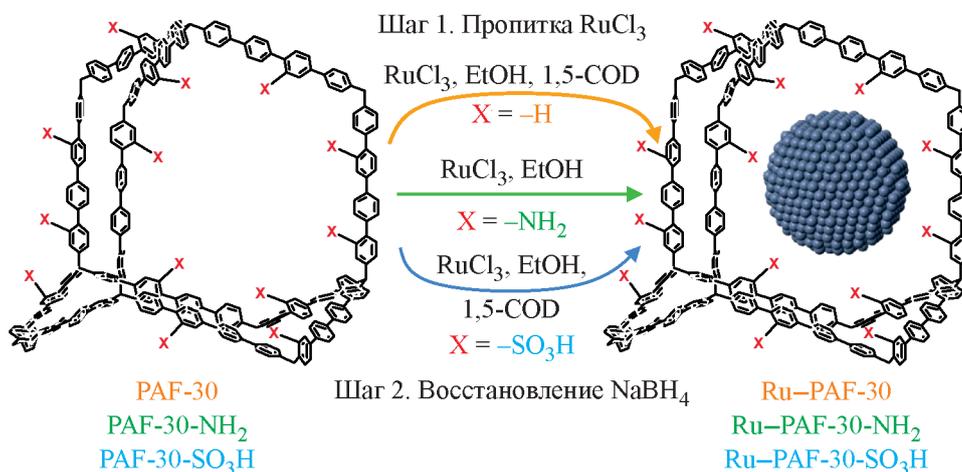
анализа масс-спектров, используя библиотеку NIST v.2.3 от 04.05.2017. Оценку количества получаемых продуктов проводили по площадям пиков на хроматограмме, зарегистрированной с помощью ПИД-детектора. Условия анализа: температура инжектора 300°C, сплит 1:500, газ-носитель — гелий, 1 мл/мин, начальная температура печи хроматографа 40°C, режим: изотерма 2 мин, нагрев со скоростью 3°C/мин до 200°C, изотерма 5 мин; режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 250°C. Анализ был проведен с использованием оборудования, приобретенного при поддержке программы развития Московского университета.

**Проведение каталитических экспериментов.** Реакции гидрирования проводили в стальном автоклаве, снабженном пробиркой-вкладышем и якорем магнитной мешалки. В типичном эксперименте в пробирку помещали 3 мг катализатора, 60 мкл фурфурола, 600 мкл растворителя (вода или ТГФ), далее автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 3 МПа. Нагрев автоклава до 90°C проводили при помощи водяного термостата, а в диапазоне 150–250°C при помощи печи, снабженной термопарой и терморегулятором. Отсчет времени вели с момента нагрева автоклава до требуемой температуры. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры, после чего проводили его разгерметизацию. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использованные в работе носители и катализаторы были применены нами ранее для гидрирования левулиновой кислоты (ЛК) [24]. Данные по носителям и катализаторам сведены в табл. 1. Все носители обладают развитой пористостью, причем во всех материалах присутствуют как микро-, так и мезопоры. Введение функциональных групп увеличивает вклад микропор в удельную площадь поверхности с 48% для PAF-30 до 63–67% для PAF-30-SO<sub>3</sub>H и PAF-30-NH<sub>2</sub>. Содержание металла во всех катализаторах составляло примерно 1–2 мас. %. Принципиальная схема введения наночастиц рутения в поры материалов приведена на рис. 1, микрофотографии катализаторов представлены на рис. 2. Наночастицы рутения расположены преимущественно внутри пор, а их средний размер составляет 1.7–2.3 нм.

Известно, что скорость отдельных стадий гидрирования фурфурола и состав продуктов гидрирования сильно зависит от природы металла [7–10], особенностей структуры носителя [11, 12], растворителя [13, 14] и многих других параметров прове-



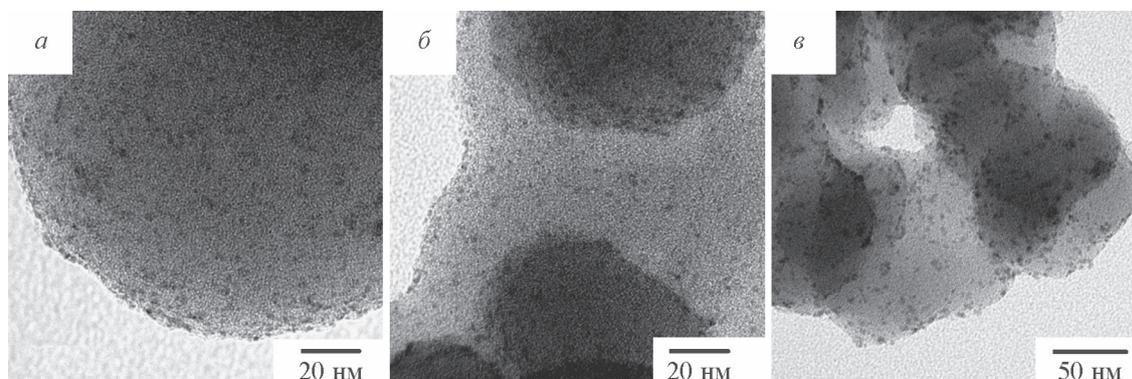
**Рис. 1.** Схема синтеза рутениевых катализаторов на основе пористых ароматических каркасов PAF-30, PAF-30-NH<sub>2</sub>, PAF-30-SO<sub>3</sub>H.

**Таблица 1.** Характеристики пористых ароматических каркасов и катализаторов (данные из работы [24])

материал	Носители			Катализаторы		
	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	элементный состав, мас. %	$W_{\text{Ru}}, \text{мас. \%}$	$d(\text{Ru}), \text{нм}$
PAF-30	450	215	0.30	C — 89.17%; H — 5.44%	1.1	$1.7 \pm 0.3$
PAF-30-SO <sub>3</sub> H	411	259	0.24	C — 70.13%; H — 4.62%; S — 4.8%	0.9	$1.7 \pm 0.4$
PAF-30-NH <sub>2</sub>	282	190	0.20	C — 79.71%; H — 5.9%; N — 6.5%	2.1	$2.3 \pm 0.7$

дения процесса. Например, при проведении реакции в водной среде молекулы воды могут выступать в качестве донора водорода, увеличивая активность катализаторов, а также участвовать в перегруппировке Пианкателли и раскрытии фуранового кольца молекулы [8, 11]. В результате помимо непосредственных продуктов гидрирования — фурфуролового спирта (ФОЛ), тетрагидрофурфуролового спирта

(ТГФОЛ), тетрагидрофурфуролового альдегида (ТГФАЛЬ), 2-метилфурана (2-МФ), 2-метилтетрагидрофурана (2-МТГФ) — могут образовываться циклопентанон (ЦПОН), циклопентанол (ЦПОЛ), пентандиолы, леулиновая кислота (ЛК) и валеролактон (ГВЛ) (рис. 3). С другой стороны, гидрирование фурфурола в апротонных растворителях, таких как диоксан или ТГФ, протекает гораздо более



**Рис. 2.** Микрофотографии катализаторов: *a* — Ru-PAF-30; *б* — Ru-PAF-30-NH<sub>2</sub>; *в* — Ru-PAF-30-SO<sub>3</sub>H.

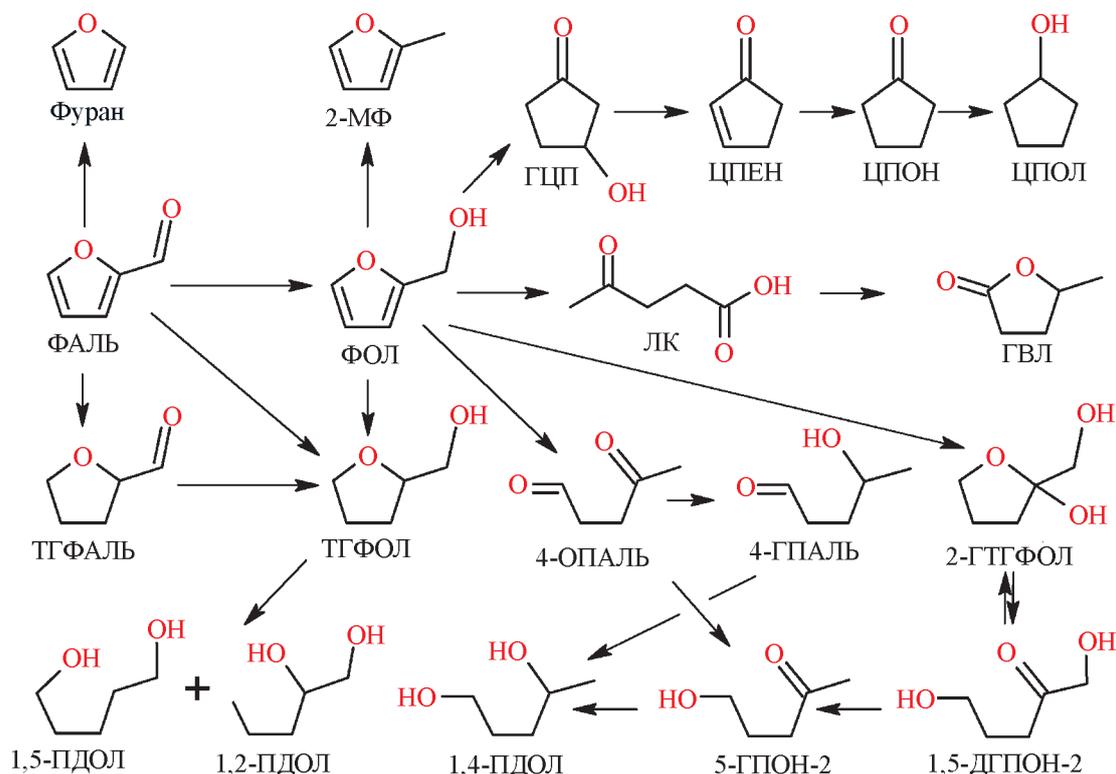


Рис. 3. Упрощенная схема образования ряда продуктов гидрирования фурфурола.

селективно с образованием в качестве основных продуктов фурфурилового и тетрагидрофурфурилового спиртов. Однако, скорость реакции при этом также часто оказывается ниже, чем в воде [7, 13, 29], что связывают с увеличением силы адсорбции фурфурола на поверхности наночастиц металлов в менее полярных растворителях и, как следствие, с обратимой потерей активности катализатором [30].

В текущей работе синтезированные катализаторы были испытаны в гидрировании фурфурола как в среде воды, так и в среде ТГФ, при температурах 90–250°C и давлении водорода 3 МПа. Высокое давление водорода при выбранной концентрации фурфурола (ок. 9 об. %, или 1.1 моль/л) необходимо для уменьшения интенсивности протекания процессов декарбонилирования фурфурола до фурана [31–33].

Гидрирование фурфурола в среде ТГФ (табл. 2) приводит к преимущественному образованию двух продуктов реакции – фурфурилового спирта (ФОЛ) (до 51) и 2-метилфурана (2-МФ) (до 17%), в то время как выход продуктов гидрирования фуранового кольца (ТГФОЛ и ТГФАЛЬ) был значительно меньше. Наибольшее количество 2-метилфурана, продукта гидрогенолиза фурфурилового спирта, было получено на катализаторе Ru-PAF-30 (выход 17%, селективность 27%). Кроме того, продукты реакции содержали фуран, образующийся в ходе декарбонилирования фурфурола. Данный процесс, как правило, протекает в отсутствие водорода или при его низком давлении [31]. Однако, при высоких давлениях водорода декарбонилирование фурфурола все же может происходить в ряде случаев, например, при высокой дисперсности наночастиц металла в

Таблица 2. Гидрирование фурфурола при 250°C в среде ТГФ

Катализатор	Конверсия, %	ФОЛ	ТГФОЛ	2-МФ	Фуран
Ru-PAF-30	62	42	—	17	3
Ru-PAF-30-SO <sub>3</sub> H	44	32	2	3	7
Ru-PAF-30-NH <sub>2</sub>	57	51	—	—	6

Условия реакции: катализатор — 3 мг, фурфурол — 60 мкл, ТГФ — 600 мкл, H<sub>2</sub> — 3 МПа, T = 250°C, 1 ч

\* Обозначения соединений как на рис. 3.

катализаторах. Так, в работе [33] подавить образование фурана на рутениевых катализаторах удалось только при использовании катализаторов с размером наночастиц рутения более 20 нм. Главный критерий, принципиально определяющий возможность протекания процесса декарбонилирования, — способ адсорбции молекулы фурфурола на поверхности наночастиц металла [18, 34–36]. Это, в свою очередь, уже зависит от других факторов: размера и геометрии наночастиц металла, давления водорода, выбранного растворителя, температуры и других параметров реакции. С внедрением функциональных групп в структуру носителя конверсия фурфурола заметно снижается, что может быть связано как с уменьшением удельной площади поверхности, и, следовательно, диффузионными ограничениями, так и с тем, что катализатор Ru–PAF-30-NH<sub>2</sub> содержит больше активной фазы, чем сульфокатализатор.

Состав продуктов реакции гидрирования фурфурола в среде воды зависит от температуры реакции (табл. 3, рис. 4). Например, в то время как основным продуктом реакции при 250°C в ТГФ был фурфуриловый спирт, основной продукт гидрирования при данной температуре в воде — циклопентанон, путь образования которого представлен на рис. 3. При 90°C наиболее активным катализатором был Ru–PAF-30, конверсия фурфурола на котором составила 47%. Предположительно, высокая конверсия связана с меньшими диффузионными ограничениями для данного катализатора относительно модифицированных аналогов. Основным продуктом гидрирования был фурфуриловый спирт, с меньшим

выходом образовывались тетрагидрофурфуриловый спирт и гидроксциклопентанон. Катализаторы Ru–PAF-30-NH<sub>2</sub> и Ru–PAF-30-SO<sub>3</sub>H хотя и проявляли активность, но она была заметно меньше, чем у катализатора Ru–PAF-30.

С увеличением температуры гидрирования до 150°C активность всех катализаторов возрастала, а продукты реакции содержали циклопентанон. Наиболее селективным в гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта (селективность — 91% при конверсии 23%) был катализатор Ru–PAF-30-NH<sub>2</sub>, а наиболее активным (конверсия — 69%) — катализатор Ru–PAF-30.

При дальнейшем увеличении температуры до 200°C активность всех катализаторов продолжает увеличиваться, а основным продуктом реакции становится циклопентанон, селективность образования которого достигает 89% на катализаторе Ru–PAF-30. Конверсия фурфурола на катализаторе Ru–PAF-30 составляет 80%, а на катализаторах Ru–PAF-30-NH<sub>2</sub> и Ru–PAF-30-SO<sub>3</sub>H — 51 и 49% соответственно. Продукты гидрирования также состоят по большей части из фурфурилового спирта, циклопентанона, тетрагидрофурфурилового спирта и гидроксциклопентанона, хотя в небольших количествах образуются фуран и 4-оксопентаналь. При дальнейшем увеличении температуры до 250°C конверсия фурфурола продолжает увеличиваться, но при этом начинают интенсивнее протекать и побочные процессы. В ходе одного из них с высоким выходом (до 35%) образуется новый неизвестный продукт, идентификация которого затруднена из-за размытия

**Таблица 3.** Гидрирование фурфурола в среде воды на катализаторах на основе PAF.

Катализатор	T, °C	Конверсия, %	ФОЛ	ТГФОЛ	ЦПОН	Фуран	1,4-ОПАЛЬ	ГЦП	2-ТГТФОЛ	Ост.
Ru–PAF-30	90	47	31	7	—	—	—	6	—	3
	150	69	23	14	30	—	—	2	—	
	200	80	7	1	71	—	—	<1	—	
	250	96	<1	6	44	<1	<1	<1	35	8
Ru–PAF-30-SO <sub>3</sub> H	90	3	1	—	—	—	—	2	—	—
	150	18	8	1	3	—	—	6	—	
	200	49	12	1	32	—	2	2	—	
	250	68	<1	2	29	—	1	8	24	3
Ru–PAF-30-NH <sub>2</sub>	90	9	8	—	—	—	—	1	—	—
	150	23	21	—	2	—	—	—	—	
	200	51	1	2	40	2	—	6	—	
	250	60	—	<1	37	<1	4	6	12	—

Условия реакции: катализатор — 3 мг, фурфурол — 60 мкл, вода — 600 мкл, H<sub>2</sub> — 3 МПа, 1 ч.

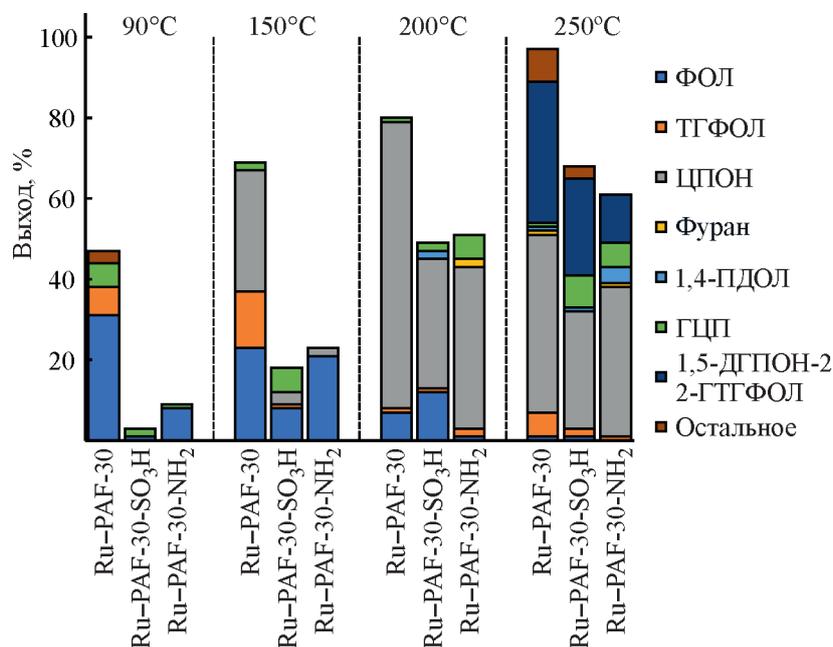


Рис. 4. Гидрирование фурфурола в среде воды на катализаторах на основе PAF.

пика на хроматограмме и низкой интенсивности характеристических ионов в масс-спектре. С другой стороны, данный факт позволяет предположить, что соединение, возможно, содержит три и более атомов кислорода в структуре, и может быть 1,5-дигидроксипентаном-2 (1,5-ДГПОН-2) или продуктом его циклизации, 2-гидрокситетрагидрофурфуриловым спиртом (2-ГТГФОЛ). Также продукты реакции содержали до 5% левулиновой кислоты и  $\gamma$ -валеролактона, образующихся при восстановительном гидролизе фурфурилового спирта, и пентандиола (выход 2–3%).

## ВЫВОДЫ

Было изучено гидрирование фурфурола на рутениевых катализаторах на основе пористых ароматических каркасов PAF-30, PAF-30-SO<sub>3</sub>H и PAF-30-NH<sub>2</sub>. Показано, что основным продуктом гидрирования в ТГФ является фурфуриловый спирт, а побочным — фуран, образующийся при декарбонилировании фурфурола на поверхности наночастиц рутения. При гидрировании водного раствора фурфурола катализаторы проявляли более высокую активность, но число различных образующихся продуктов также увеличивалось. Гидрирование фурфурола при 90°C протекает с образованием преимущественно фурфурилового спирта, но с увеличением температуры основным продуктом становится циклопентанон. Наибольшая конверсия фурфурола (96%) достигнута при его гидрировании в среде воды при 250°C на катализаторе Ru-PAF-30.

Для селективного гидрирования фурфурола в циклопентанон оптимальным будет проведение реакции при 200°C, а в фурфуриловый спирт — или гидрирование фурфурола при 150°C на катализаторе Ru-PAF-30-NH<sub>2</sub>, или использование тетрагидрофурана в качестве растворителя.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов Антон Львович и Караханов Эдуард Аветисович входят в состав редакционной коллегии журнала «Наногетерогенный катализ», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 20-19-00380).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность Р. С. Борисову и лаборатории «Спектральных исследований» ИНХС им. А. В. Топчиева РАН за консультативную и техническую помощь.

## ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Л. А. Куликов — разработка методики эксперимента, обработка экспериментальных данных; Д. А. Макеева — синтез носителей и катализато-

ров; А. М. Дубиняк, А. Ф. Бикбаева — проведение каталитических экспериментов; М. В. Теренина, Ю. С. Кардашева — обработка экспериментальных данных; С. В. Егазьянц — установление состава и структуры продуктов реакции; А. Л. Максимов, Э. А. Караханов — концептуализация. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Куликов Леонид Андреевич*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

*Макеева Дарья Андреевна*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7750-7457>

*Дубиняк Андрей Максимович*

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-2994-4243>

*Теренина Мария Владимировна*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-9786>

*Кардашева Юлия Сергеевна*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

*Бикбаева Алина Фанисовна*

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-1493-0651>

*Егазьянц Сергей Владимирович*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9160-4050>

*Максимов Антон Львович*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

*Караханов Эдуард Аветисович*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Namsaraev Z. B., Gotovtsev P. M., Komova A. V., Vasilov R. G.* Current status and potential of bioenergy in the Russian Federation // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. V. 81. P. 625–634. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.045>
2. *Куликова М. В., Крылова А. Ю., Крысанова К. О., Куликов А. Б., Максимов А. Л.* Механизмы низкотемпературных процессов конверсии биомассы (обзор) // *Наногетерогенный катализ*. 2023. Т. 8. № 1. С. 3–17. <https://doi.org/10.56304/S241421582301001X> [*Kulikova M. V., Krylova A. Y., Krysanova K. O., Kulikov A. B., Maximov A. L.* Mechanisms of low-temperature processes of biomass conversion (a Review) // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. N 6. P. 633–647. <https://doi.org/10.1134/S0965544123040011>].
3. *Нехаев А. И., Максимов А. Л.* Получение ароматических углеводородов из биомассы (обзор) // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 1. С. 21–42. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010020> [*Nekhaev A. I., Maximov A. L.* Production of aromatic hydrocarbons from biomass (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. N 1. P. 15–34. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010023>].
4. *Арапова О. В., Чистяков А. В., Цодиков М. В., Моисеев И. И.* Лигнин — возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 251–269. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030041> [*Arapova O. V., Chistyakov A. V., Tsodikov M. V., Moiseev I. I.* Lignin as a renewable resource of hydrocarbon products and energy carriers (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. N 3. P. 227–243. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030044>].
5. *Куликов Л. А., Макеева Д. А., Калинина М. А., Чередниченко К. А., Максимов А. Л., Караханов Э. А.* Pt- и Ru-катализаторы на основе пористого ароматического каркаса для гидрирования компонентов лигнинной бионефти // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 4. С. 461–472. <https://doi.org/10.31857/S002824212104002X> [*Kulikov L. A., Makeeva D. A., Kalinina M. A., Cherednichenko K. A., Maximov A. L., Karakhanov E. A.* Pt and Ru catalysts based on porous aromatic frameworks for hydrogenation of lignin biofuel components // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. N 7. P. 711–720. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070045>].
6. *Сушкова В. И.* Фурфурол — уникальное вещество. Перспективы развития технологии его производства (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2023. Т. 2. С. 27–54. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230211880>
7. *Šivec R., Huš M., Likozar B., Grilc M.* Furfural hydrogenation over Cu, Ni, Pd, Pt, Re, Rh and Ru catalysts: *ab initio* modelling of adsorption, desorption and reaction micro-kinetics // *Chem. Engineering J.* 2022. V. 436. P. 135070. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135070>
8. *Мироненко Р. М., Бельская О. Б., Лихолобов В. А.* Аквафазное гидрирование фурфурола в присутствии нанесенных металлических катализаторов различного типа. обзор // *Доклады РАН. Химия, науки о материалах*. 2023. Т. 509. № 1. С. 41–60. <https://doi.org/10.31857/S268695352260088X>
9. *Duan Y., Cheng Y., Hu Z., Wang C., Sui D., Yang Y., Lu T.* A comprehensive review on metal catalysts for the production of cyclopentanone derivatives from furfural and HMF // *Molecules*. 2023. V. 28. N 14. P. 5397. <https://doi.org/10.3390/molecules28145397>
10. *Ролдугина Е. А., Шаяхметов Н. Н., Максимов А. Л., Караханов Э. А.* Гидродеоксигенация фурфурола в присутствии рутениевых катализаторов на основе мезопористого носителя Al-HMS // *Журн. прикл. химии*. 2019. V. 92. № 9. P. 1214–1224. <https://doi.org/10.1134/S0044461819090159> [*Roldugina E. A., Shayakhmetov N. N., Maximov A. L., Karakhanov E. A.* Hydro-oxygenation of furfural in the presence of ruthenium catalysts based on Al-HMS mesoporous support // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019 V. 92. N 9. P. 1306–1315. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090167>].
11. *Mironenko R. M., Talsi V. P., Gulyaeva T. I., Trenikhin M. V., Belskaya O. B.* Aqueous-phase hydrogenation of furfural over supported palladium

- catalysts: effect of the support on the reaction routes // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2019. V. 126. N 2. P. 811–827. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1505-y>
12. *Byun M. Y., Park D. W., Lee M. S.* Effect of oxide supports on the activity of Pd based catalysts for furfural hydrogenation // *Catalysts*. 2020. V. 10. N 8. P. 837. <https://doi.org/10.3390/catal10080837>
  13. *Šivec R., Likožar B., Grilc M.* Surface kinetics and transport phenomena modelling for furfural hydrotreatment over Pd/C in isopropanol and tetrahydrofuran // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 541. P. 148485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148485>
  14. *Chen X., Zhang L., Zhang B., Guo X., Mu X.* Highly selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt nanoparticles supported on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets catalysts in water // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. N 1. P. 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep28558>
  15. *Ролдугина Е. А., Бороноев М. П., Шакиров И. И., Кардашева Ю. С., Кардашев С. В., Максимов А. Л., Караханов Э. А.* Гидрирование продукта переработки лигноцеллюлозной биомассы — фурфурола — в присутствии рутениевого и никелевого катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата // *Наногетерогенный катализ*. 2023. Т. 8. № 1. С. 26–34. <https://doi.org/10.56304/S2414215823010033> [*Roldugina E. A., Boronoev M. P., Shakirov I. I., Kardasheva Y. S., Kardashev S. V., Maximov A. L., Karakhanov E. A.* Hydrogenation of lignocellulosic biomass-derived furfural over ruthenium and nickel catalysts supported on mesoporous aluminosilicate // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. N 6. P. 655–662. <https://doi.org/10.1134/S0965544123040072>].
  16. *Akram M., Bhutto S. U. A., Aftab S., Wang F., Xu X., Xia M.* Ruthenium based with carbon supported catalysts for the catalytic transfer hydrogenation of furfural: A review // *Nano Energy*. 2023. V. 117. P. 108808. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108808>
  17. *Wang Y., Zhao D., Rodríguez-Padrón D., Len C.* Recent advances in catalytic hydrogenation of furfural // *Catalysts*. 2019. V. 9. N 10. P. 796. <https://doi.org/10.3390/catal9100796>
  18. *Bhogeswararao S., Srinivas D.* Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts // *J. Catal.* 2015. V. 327. P. 65–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.018>
  19. *Ben T., Qiu S.* Porous aromatic frameworks: synthesis, structure and functions // *CrystEngComm*. 2013. V. 15. N 1. P. 17–26. <https://doi.org/10.1039/C2CE25409C>
  20. *Yuan Y., Zhu G.* Porous aromatic frameworks as a platform for multifunctional applications // *ACS Cent. Sci.* 2019. V. 5. N 3. P. 409–418. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00047>
  21. *Tian Y., Zhu G.* Porous aromatic frameworks (PAFs) // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 16. P. 8934–8986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00687>
  22. *Калинина М. А., Куликов Л. А., Чередниченко К. А., Максимов А. Л., Караханов Э. А.* Влияние сульфогрупп в структуре пористых ароматических каркасов на активность платиновых катализаторов в гидродеоксигенации компонентов бионефти // *Нефтехимия*. 2021. V. 61. № 5. P. 692–703. <https://doi.org/10.31857/S0028242121050129> [*Kalinina M. A., Kulikov L. A., Cherednichenko K. A., Maximov A. L., Karakhanov E. A.* The effect of sulfonate groups in the structure of porous aromatic frameworks on the activity of platinum catalysts towards hydrodeoxygenation of biofuel components // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. N 9. P. 1061–1070. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090115>].
  23. *Bazhenova M. A., Kulikov L. A., Makeeva D. A., Maximov A. L., Karakhanov E. A.* Hydrodeoxygenation of lignin-based compounds over ruthenium catalysts based on sulfonated porous aromatic frameworks // *Polymers*. 2023. V. 15. N 23. P. 4618. <https://doi.org/10.3390/polym15234618>
  24. *Kulikov L., Dubiniak A., Makeeva D., Egazar'yants S., Maximov A., Karakhanov E.* Ruthenium catalysts based on porous aromatic frameworks synthesized by modified impregnation methods for hydrogenation of levulinic acid and its esters // *Materials Today Sustainability*. 2024. V. 5. P. 100637. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100637>
  25. *Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E.* Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2016. V. 117. N 2. P. 729–743. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0956-7>
  26. *Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A.* Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *Catal. Today*. 2020. V. 357. P. 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.028>
  27. *Makeeva D., Kulikov L., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E.* Functionalization strategy influences the porosity of amino-containing porous aromatic frameworks and the hydrogenation activity of palladium catalysts synthesized on their basis // *Molecular Catalysis*. 2022. V. 517. P. 112012. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112012>
  28. *Куликов Л. А., Баженова М. А., Больных Ю. С., Makeeva Д. А., Теренина М. В., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов Э. А.* Алкилирование гваякола спиртами на пористых ароматических каркасах, модифицированных сульфогруппами // *Нефтехимия*. 2022. V. 62. № 6. P. 932–941. <https://doi.org/10.31857/S0028242122060156>

- [Kulikov L. A., Bazhenova M. A., Bolnykh Y. S., Makeeva D. A., Terenina M. V., Kardasheva Yu. S., Maximov A. L., Karakhanov E. A. Alkylation of guaiacol with alcohols on porous aromatic frameworks modified with sulfo groups // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. N 6. P. 1195–1203.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544122100012>].
29. Bretzler P., Huber M., Nickl S., Köhler K. Hydrogenation of furfural by noble metal-free nickel modified tungsten carbide catalysts // *RSC Adv*. 2020. V. 10. N 46. P. 27323–27330.  
<https://doi.org/10.1039/D0RA02003F>
30. Fulajtárova K., Soták T., Hronec M., Vávra I., Dobročka E., Omastová M. Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd–Cu catalysts // *Appl. Catal. A Gen*. 2015. V. 502. P. 78–85.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.031>
31. Taylor M. J., Jiang L., Reichert J., Papageorgiou A. C., Beaumont S. K., Wilson K., Lee A. F., Barth J. V., Kyriakou G. Catalytic hydrogenation and hydrode-oxygenation of furfural over Pt(111): a model system for the rational design and operation of practical biomass conversion catalysts // *J. Physic. Chemistry C*. 2017. V. 121. N 15. P. 8490–8497.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01744>
32. Luo J., Monai M., Yun H., Arroyo-Ramírez L., Wang C., Murray C. B., Fornasiero P., Gorte R. J. The H<sub>2</sub> pressure dependence of hydrode-oxygenation selectivities for furfural over Pt/C catalysts // *Catal. Letters*. 2016. V. 146. N 4. P. 711–717.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-016-1705-x>
33. Durndell L. J., Zou G., Shangguan W., Lee A. F., Wilson K. Structure-reactivity relations in ruthenium catalysed furfural hydrogenation // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. N 16. P. 3927–3932.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201900481>
34. Chen S., Wojcieszak R., Dumeignil F., Marceau E., Royer S. How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural // *Chem. Rev*. 2018. V. 118. N 22. P. 11023–11117.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00134>
35. Pang S. H., Medlin J. W. Adsorption and reaction of furfural and furfuryl alcohol on Pd(111): unique reaction pathways for multifunctional reagents // *ACS Catal*. 2011. V. 1. N 10. P. 1272–1283.  
<https://doi.org/10.1021/cs200226h>
36. Yu W., Xiong K., Ji N., Porosoff M. D., Chen J. G. Theoretical and experimental studies of the adsorption geometry and reaction pathways of furfural over FeNi bimetallic model surfaces and supported catalysts // *J. Catal*. 2014. V. 317. P. 253–262.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.06.025>