

ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА, 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА И ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ Pd КАТАЛИЗАТОРА, НАНЕСЕННОГО НА МЕЗОПОРИСТЫЙ ЦИРКОНОСИЛИКАТ

© Е. А. Ролдугина, М. П. Бороноев, И. И. Шакиров, Ю. С. Кардашева

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: maxbv04@gmail.com

Поступила в Редакцию 28 апреля 2024 г.

После доработки 3 мая 2024 г.

Принята к публикации 6 мая 2024 г.

Синтезирован катализатор на основе наночастиц Pd, нанесенных на мезопористый цирконосиликат. Катализатор испытан в гидрировании фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и левулиновой кислоты при температурах 150–250°C и давлении водорода 5 МПа. Установлено, что температура процесса оказывает существенное влияние на распределение продуктов гидрирования фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола. Гидрирование левулиновой кислоты проходит селективно с образованием γ -валеролактона, конверсия значительно возрастает с ростом температуры.

Ключевые слова: мезопористый цирконосиликат; палладий; фурфурол; 5-гидроксиметилфурфурол; левулиновая кислота; гидрирование

DOI; 10.31857/S0044461824010080; EDN: TLECKT

Гидропереработка сырья растительного происхождения на основе полисахаридов является одной из перспективных технологий получения компонентов топлив и ценных химических продуктов. В процессах гидролиза и дегидрирования целлюлозы и гемицеллюлоз образуются 5-гидроксиметилфурфурол, левулиновая кислота и фурфурол [1]. Эти соединения могут быть трансформированы в ряд продуктов, применяющихся в разных технологических процессах, однако вследствие высокой реакционной способности их переработка характеризуется низкими выходами и невысокой селективностью [2]. Катализатор гидропереработки биосырья должен обладать оптимальной кислотностью и гидрирующей активностью. Он должен содержать кислотные центры, участвующие в механизмах превращения продуктов переработки

полисахаридов биомассы в интервале температур 100–300°C. В то же время наличие сильных кислотных центров в катализаторе способствует коксообразованию, протеканию побочных реакций и снижению выхода целевых продуктов.

Мезопористые материалы на основе цирконосиликатов могут использоваться в качестве носителей катализаторов для переработки сырья растительного происхождения [3–5]. Структурные характеристики и спектр кислотности таких материалов можно регулировать как на стадии синтеза, так и путем модификации уже готовых мезопористых образцов [6]. Кроме того, они характеризуются большей устойчивостью в водных средах по сравнению с γ -Al₂O₃, что привлекательно для переработки растительного сырья, содержащего в составе существенное количество

воды, и оксофильной поверхностью, способствующей эффективной деоксигенации кислородсодержащих групп биосырья.

Установлено, что комбинация наночастиц Pd с кислотными центрами приводит к созданию гибридных аддуктов $[Pd-H]^+$, которые могут способствовать как Pd-, так и кислотно-катализируемым реакциям [7]. Поэтому Pd катализаторы, нанесенные на мезопористый цирконосиликат, могут проявлять высокую активность в гидрировании продуктов переработки растительного сырья.

Цель работы — оценка активности Pd катализатора, нанесенного на мезопористый цирконосиликат, в процессах гидрирования фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и левулиновой кислоты в водной среде.

Экспериментальная часть

В работе использованы: HCl (х.ч., ООО «Иреа 2000»); цетилтриметиламмоний бромид (98%, кат. номер H5882, Sigma-Aldrich), $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (98+%, кат. номер 041041.36, Alfa Aesar), тетраэтиламмоний гидроксид (35 мас%-ный раствор в воде, кат. номер 177806, Sigma-Aldrich), пирогенный SiO_2 ($\geq 98\%$, кат. номер S5130, Sigma-Aldrich), фурфурол (99%, кат. номер 98-01-1, Sigma-Aldrich), 5-гидроксиметилфурфурол ($\geq 99\%$, кат. номер W501808, Sigma-Aldrich), левулиновая кислота (98%, кат. номер L2009, Sigma-Aldrich); $PdCl_2$ (≥ 59 мас% Pd, ОАО «Аурат»), этанол (ч.д.а., ООО «Иреа 2000»). Фурфурол перед использованием в каталитических экспериментах перегоняли при 10 мм рт. ст. с отбором фракции, кипящей при 50–52°C. Левулиновую кислоту и 5-гидроксиметилфурфурол использовали в каталитических экспериментах без предварительной очистки.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии был выполнен при помощи микроскопа JEM-2100 (Jeol) (увеличение от 50 до 1 500 000, разрешение изображения 0.19 нм при 200 кВ) с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F (Jeol). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц проводили с помощью программы Image Pro Plus. Изотермы адсорбции–десорбции азота были получены при $T = 77$ К с помощью анализатора поверхности Gemini VII 2390 (Micromeritics). Перед анализом образцы дегазировали в вакууме с помощью дегазатора The VacPrep™ 061 (Micromeritics) при температуре 300°C в течение 12 ч. Расчет площади поверхности проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне

относительных давлений (P/P_0) 0.04–0.2. Объем пор и распределение пор по размерам определяли исходя из данных, относящихся к адсорбционной ветви изотерм, с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды. Определение упорядоченности пор в материалах проводили методом дифракции рентгеновских лучей на малых углах. Рентгенограммы измеряли на дифрактометре SAXSess фирмы Anton Paar, Австрия, излучение CuK_{α} , $\lambda = 1.5418$ Å. Общее количество кислотных центров носителя и катализатора определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH_3) на прецизионном хемосорбционном анализаторе с детектором по теплопроводности Autosorb IQ (Quantachrome). Перед анализом образцы нагревали в токе гелия (марка А, ООО «ПГС-СЕРВИС ЛОГИСТИКА») до 450°C, выдерживали при этой температуре 60 мин. ТПД NH_3 (марка Ак, АО «Тольяттиазот») проводили в температурной области 50–700°C со скоростью нагрева измерительной ячейки 20 град·мин^{–1}. Обработку спектров производили с использованием программного пакета TPRWin software for ASiQ. Отношение кремния к цирконии определяли с использованием энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра ARL QUANT'XEDXRF Analyzer (Thermo Fisher Scientific).

Идентификацию продуктов проводили на газохроматомакс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL (Finnigan), оборудованном хроматографом с капиллярной колонкой Varian VF-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель — гелий (1.5 см³·мин^{–1}). Для анализа субстратов и продуктов реакции гидрирования был использован газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М (ООО «Мета-Хром») с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой CP-Wax 52 CB с неподвижной жидкой фазой полиэтиленгликоль (размеры: 25 м × 0.25 мм). Условия анализа: температура колонки 220°C, температура детектора 300°C, температура инжектора 300°C, газ-носитель — гелий. Хроматограммы анализировали с использованием программы NetChrom. Конверсию определяли по изменению площадей хроматографических пиков, относящихся к субстрату и продуктам. Селективность определяли как отношение количества целевого продукта к количеству прореагировавшего субстрата.

Мезопористый цирконосиликат (m-Zr-Si) получали в две стадии. В качестве структурообразующего агента был использован цетилтриметиламмоний бромид, в качестве источника циркония и кремния — $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и высокодисперсный SiO_2 . На первой стадии раствор, содержащий 13.65 г $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, 7.5 г цетилтриметиламмоний бромида и 300 мл дис-

тиллированной воды (аппарат для дистилляции воды Glaswarenfabrik Karl Hecht GmbH & Co KG), термостатировали при 95°C в течение 8 ч. Затем осадок отфильтровывали, промывали и сушили на воздухе. На второй стадии к 10.2 г полученного полупродукта добавляли 50 мл воды и добавляли раствор 2.9 г SiO_2 в смеси 26.8 мл воды и 18.9 мл тетраэтиламмоний гидроксида. Тетраэтиламмоний гидроксид использовали для растворения кремнийсодержащего компонента. Полученную смесь термостатировали при 90°C в течение 24 ч. Далее осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе при 80, 100, 200, 350°C и прокаливали при 550°C в течение 6 ч. Мольное отношение Si/Zr, определенное методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, составляло 0.8.

Методика синтеза катализатора включала пропитку материала носителя солью металла в избытке этанола. Для этого к рассчитанному количеству PdCl_2 добавляли 45 мкл HCl , 20 мл этанола и 4.4 мл воды, смесь перемешивали при 30°C в течение 1 ч, затем при комнатной температуре 12 ч. Затем к раствору, содержащему PdCl_2 , прибавляли 0.4 г мезопористого носителя m-Zr-Si, смесь обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 10 мин, выдерживали при перемешивании в течение 12 ч, после чего растворитель удаляли при постепенном упаривании при 80–100°C. После удаления растворителя образец сушили при 120°C в течение 2 ч и прокаливали при 400°C в течение 2 ч в токе воздуха. Катализатор восстанавливали в токе водорода в проточном реакторе при 250°C в течение 1 ч и при 450°C в течение 4 ч при скорости подачи водорода 25 мл·мин⁻¹. Реактор с катализатором предварительно насыщали водородом

в течение 1 ч при комнатной температуре. Количество PdCl_2 рассчитывали исходя из того, чтобы теоретическое содержание Pd в катализаторе составляло 2 мас%.

Каталитические эксперименты проводили в стальном термостатируемом автоклаве объемом 45 мл. В стеклянный вкладыш помещали 0.49 ммоль субстрата, 10 мг катализатора, 2 мл воды и якорь магнитной мешалки. Автоклав герметично закрывали, продували и заполняли водородом (марка А, АО «МГПЗ») до давления 5.0 МПа и выдерживали при заданной температуре и перемешивании со скоростью 800 об·мин⁻¹ в течение 3 ч. По окончании реакции автоклав охлаждали и разгерметизировали, катализатор отделяли центрифугированием. Пробу анализировали методом газожидкостной хроматографии.

Обсуждение результатов

Согласно данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, удельная площадь поверхности, объем и размер пор мезопористого носителя m-Zr-Si составляли 681 м²·г⁻¹, 0.51 см³·г⁻¹ и 2.6 нм соответственно. Для материала характерна изотерма адсорбции–десорбции, занимающая промежуточное положение между IV типом с характерной для мезопористых материалов петлей гистерезиса и I типом, характерным для микропористых материалов. На кривой распределения пор по размерам присутствует максимум, положение которого находится при 2.6 нм (рис. 1). После нанесения наночастиц Pd на m-Zr-Si вид изотермы не изменялся, удельная площадь по-

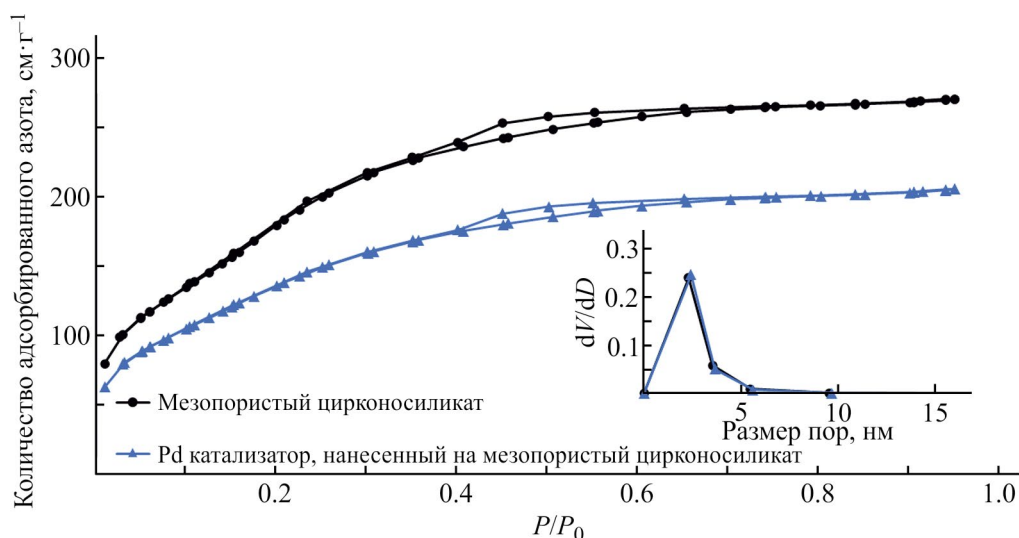


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам мезопористого цирконосиликата и Pd катализатора, нанесенного на мезопористый цирконосиликат.

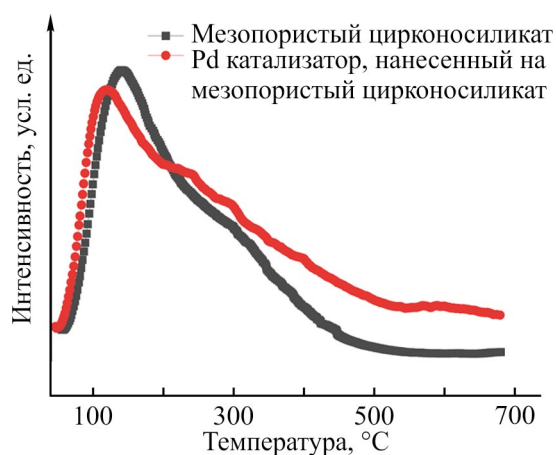


Рис. 2. Спектры термопрограммируемой десорбции аммиака мезопористого цирконосиликата и Pd катализатора, нанесенного на мезопористый цирконосиликат.

верхности и объем пор снижались до $507 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и $0.39 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Согласно данным термопрограммируемой десорбции аммиака, общее число кислотных центров

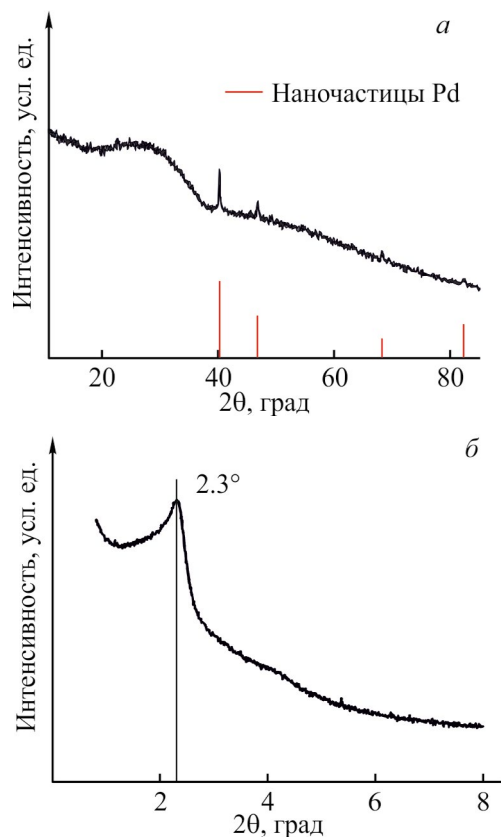


Рис. 3. Рентгенограмма (а) и рентгенограмма малоуглового рассеяния (б) Pd катализатора, нанесенного на мезопористый цирконосиликат.

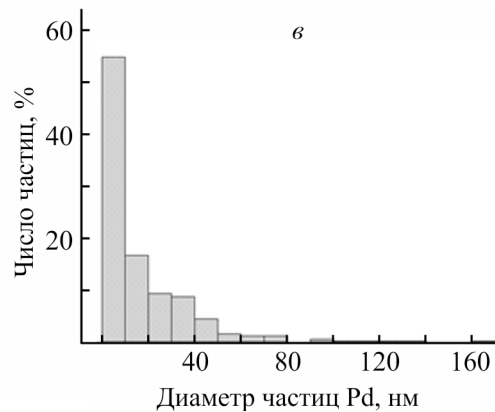
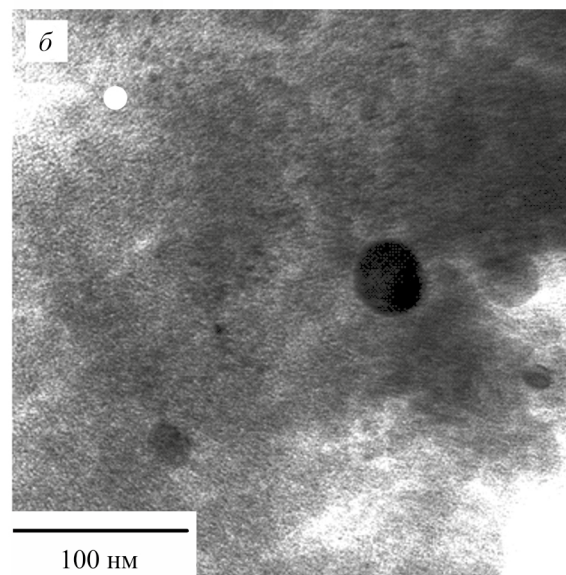
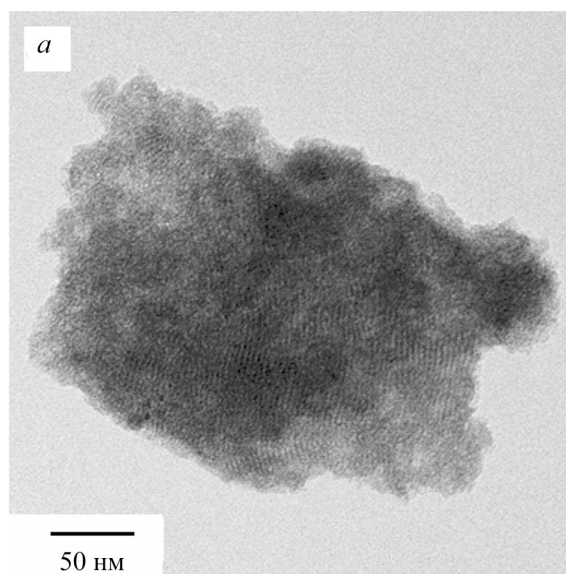


Рис. 4. Микрофотографии (а, б) Pd катализатора, нанесенного на мезопористый цирконосиликат, и диаграмма распределения наночастиц Pd по размерам (в).

m-Zr-Si и Pd/m-Zr-Si составляло 230 и 258 мкмоль·г⁻¹ NH₃, материалы характеризуются наличием слабых кислотных центров и кислотных центров средней силы (рис. 2).

На рентгенограмме катализатора (рис. 3, а) наблюдались дифракционные пики при углах Брэгга около 40°, 46° и 68°, соответствующие плоскостям (111), (200) и (220) кубической решетки наночастиц Pd соответственно [8]. Размер частиц Pd, определенный по уравнению Дебая–Шеррера, соответствующий плоскостям (111) и (200), составлял 47.4 и 39.2 нм. На рентгенограмме малоуглового рассеяния (рис. 3, б) обнаружен пик при 2.28°, соответствующий межплоскостному расстоянию 37 Å, что свидетельствует о формировании упорядоченной мезоструктуры цирконосиликата [9]. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, на поверхности Pd/m-Zr-Si располагались преимущественно частицы Pd размером 1–2 нм и крупные частицы размером 10–160 нм (рис. 4).

Каталитическая активность Pd/m-Zr-Si оценена в гидрировании фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и левулиновой кислоты в водной среде в зависимости от температуры реакции (см. таблицу).

В исследуемых условиях гидрирование фурфурола проходило с образованием цикlopentanона и тетрагидрофурфурилового спирта в качестве основных продуктов. Высокое содержание тетрагидрофурфурилового спирта в продуктах реакции при 150°C, по-видимому, связано с относительно высокой загрузкой катализатора и соответственно высоким содержанием металлических центров, что способствовало гидрированию фуранового кольца. При повышении температуры от 150 до 250°C наблюдалось незначительное снижение конверсии фурфурола до 95%, постепенное увеличение количества образующегося цикlopentanона и снижение количества тетрагидрофурфурилового спирта. Ввиду того что цикlopentanон не может образовываться из тетрагидрофурфурилового спирта [10], можно предположить, что с ростом температуры

Конверсия и селективности образования продуктов при гидрировании фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и левулиновой кислоты в зависимости от температуры в присутствии Pd катализатора, нанесенного на цирконосиликат

Распределение продуктов и конверсия субстрата	Селективность, %, при T, °C		
	150	200	250
Продукты гидрирования фурфурола:			
циклопентанон	26	49.5	79
циклопентанол	0	2	0
тетрагидрофурфуриловый спирт	65	41.5	11
побочные продукты*	9	7	10
Конверсия фурфурола, %	100	100	95
Продукты гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола:			
3-метилциклопентанон	11	24.5	34
3-метил-2-циклопентенон	6	7	10
2,5-гександион	12	6.5	7
1-гидрокси-2,5-гександион	19.5	16	2.5
3-(гидроксиметил)циклопентанон	35	28	23.5
2,5-бис(гидроксиметил)тетрагидрофуран	10	4.5	4.5
побочные продукты**	6.5	13.5	23
Конверсия 5-гидроксиметилфурфурола, %	78	95	97
Продукты гидрирования левулиновой кислоты:			
γ-валеролактон	100	100	100
Конверсия левулиновой кислоты, %	3	20	88

Примечание. Условия реакции: 10 мг катализатора Pd/m-Zr-Si, 0.49 ммоль субстрата, 2 мл воды, 5 МПа H₂, 3 ч.

* 2-Метилфуран, тетрагидро-2-метилфуран, тетрагидрофурфураль, фурфуроловый спирт, 3-ацетил-1-пропанол, 4-гидрокси-2-циклопентенон и продукты полимеризации.

** Цикlopentanон, 2,5-бис(гидроксиметил)фуран, 1-гидрокси-3-гексен-2,5-дион, 3-(гидроксиметил)циклопент-2-ен-1-он и продукты полимеризации.

значительно повышается скорость реакции раскрытия цикла и перегруппировки образующегося в качестве интермедиата фурфуроливого спирта.

Гидрирование 5-гидроксиметилфурфурола приводило к образованию широкого спектра ценных продуктов. Индивидуальные селективности указаны для представляющих наибольший интерес с точки зрения промышленной ценности продуктов (см. таблицу). В отличие от гидрирования фурфурола до циклопентанона, проходящего через 4π-электроциклизацию продуктов раскрытия фуранового кольца по механизму Пианкателли [11], заместитель в 5 положении фуранового кольца 5-гидроксиметилфурфурола блокирует перегруппировку Пианкателли [12]. Присутствие дикетонов в продуктах реакции может свидетельствовать о том, что образование 3-(гидроксиметил)циклопентанона проходит через промежуточный продукт — 1-гидрокси-2,5-гександион путем альдольной конденсации [13, 14]. Образование 3-метилциклопентанона и 3-метил-2-циклопентенона может происходить путем гидрогенолиза 3-(гидроксиметил)циклопентанона [15] или путем внутримолекулярной альдольной конденсации 2,5-гександиона в присутствии кислотного катализатора [16]. С ростом температуры от 150 до 250°C конверсия субстрата возрастала с 78 до 97%, увеличивалась суммарная селективность образования циклопентанонов, снижалось содержание дикетонов и 2,5-бис(гидроксиметил)-тетрагидрофурана.

Переработка левулиновой кислоты в γ-валеролактон в присутствии гетерогенных Pd катализаторов характеризуется более жесткими условиями (265°C, 50 ч), низкими выходами и использованием органических растворителей вместо воды [17–19]. В исследуемых условиях единственным продуктом гидрирования левулиновой кислоты в присутствии Pd/m-Zr-Si являлся γ-валеролактон — продукт, применяющийся в качестве добавки к топливам, пищевого ингредиента, растворителя и промежуточного продукта для производства других важных для технологической цепочки соединений [20]. Повышение температуры со 150 до 250°C приводило к значительному росту конверсии левулиновой кислоты с 3 до 88%.

Выводы

Катализатор на основе наночастиц Pd, нанесенных на мезопористый цирконосиликат, может применяться для воднофазного гидрирования фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и левулиновой кислоты. Для увеличения селективности образования циклопента-

нонов и выхода γ-валеролактона процесс предпочтительно проводить при температуре 250°C и давлении водорода 5 МПа.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10077, <https://rscf.ru/project/22-79-10077>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. А. Ролдугина разработала методику синтеза мезопористого катализатора; М. П. Бороноев провел каталитические эксперименты; И. И. Шакиров изучил полученные материалы методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и РФА; Ю. С. Кардашева провела качественный и количественный анализ продуктов каталитических реакций методом газовой хроматографии.

Информация об авторах

Ролдугина Екатерина Алексеевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9194-1097>
Бороноев Максим Павлович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6129-598X>
Шакиров Искандер Ильгизович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-693X>
Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Список литературы

- [1] Šivec R., Grilc M., Huš M., Likozar B. Multiscale modeling of (hemi) cellulose hydrolysis and cascade hydrotreatment of 5-hydroxymethylfurfural, furfural, and levulinic acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. N 35. P. 16018–16032. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00898>
- [2] Bozell J. J., Petersen G. R. Technology development for the production of diobased products from biorefinery carbohydrates — the US Department of Energy's «Top 10» revisited // *Green Chem.* 2010. V. 12. N 4. P. 539–554. <https://doi.org/10.1039/B922014C>
- [3] Ivanchikova I. D., Zalomaeva O. V., Maksimchuk N. V., Stonkus O. A., Glazneva T. S., Chesalov Y. A.,

- Shmakov A. N., Guidotti M., Kholdeeva O. A.* Alkene epoxidation and thioether oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by mesoporous zirconium-silicates // *Catalysts*. 2022. V. 12. N 7. ID 742. <https://doi.org/10.3390/catal12070742>
- [4] *Vasudevan S. V., Cai J., Bu Q., Mao H.* Ordered mesoporous zirconium silicates as a catalyst for biofuel precursors synthesis // *Mol. Catal.* 2021. V. 516. ID 112003. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112003>
- [5] *Kuwahara Y., Magatani Y., Yamashita H.* Ru nanoparticles confined in Zr-containing spherical mesoporous silica containers for hydrogenation of levulinic acid and its esters into γ -valerolactone at ambient conditions // *Catal. Today*. 2015. V. 258. P. 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.015>
- [6] *Zhu H., Maheswari R., Ramanathan A., Subramaniam B.* Evaporation-induced self-assembly of mesoporous zirconium silicates with tunable acidity and facile catalytic dehydration activity // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. V. 223. P. 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.026>
- [7] *Karpinski Z., Gandhi S. N., Sachtler W. M. H.* Neopentane conversion catalyzed by Pd in L-zeolite: Effects of protons, ions, and zeolite structure // *J. Catal.* 1993. V. 141. N 2. P. 337–346. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1144>
- [8] *Teranishi T., Miyake M.* Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. N 2. P. 594–600. <https://doi.org/10.1021/cm9705808>
- [9] *Choy J. H., Yoon J. B., Jung H., Park J. H.* Zr K-Edge XAS and ^{29}Si MAS NMR studies on hexagonal mesoporous zirconium silicate // *J. Porous Mater.* 2004. V. 11. P. 123–129. <https://doi.org/10.1023/B:JOPO.0000038007.82949.e1>
- [10] *Gao X., Ding Y., Peng L., Yang D., Wan X., Zhou C., Liu W., Dai Y., Yang Y.* On the effect of zeolite acid property and reaction pathway in Pd-catalyzed hydrogenation of furfural to cyclopentanone // *Fuel*. 2022. V. 314. ID 123074. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123074>
- [11] *Piutti C., Quartieri F.* The Piancatelli rearrangement: New applications for an intriguing reaction // *Molecules*. 2013. V. 18. N 10. P. 12290–12312. <https://doi.org/10.3390/molecules181012290>
- [12] *Nieto Faza O., Silva López C., Álvarez R., de Lera Á. R.* Theoretical study of the electrocyclic ring closure of hydroxypentadienyl cations // *Chem. Eur. J.* 2004. V. 10. N 17. P. 4324–4333. <https://doi.org/10.1002/chem.200400037>
- [13] *Ohyama J., Kanao R., Ohira Y., Satsuma A.* The effect of heterogeneous acid–base catalysis on conversion of 5-hydroxymethylfurfural into a cyclopentanone derivative // *Green Chem.* 2016. V. 18. N 3. P. 676–680. <https://doi.org/10.1039/C5GC01723H>
- [14] *Tong Z., Gao R., Li X., Guo L., Wang J., Zeng Z., Deng Q., Deng S.* Highly controllable hydrogenative ring rearrangement and complete hydrogenation of biobased furfurals over Pd/La₂B₂O₇ (B = Ti, Zr, Ce) // *ChemCatChem*. 2021. V. 13. N 21. P. 4549–4556. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101063>
- [15] *Dutta S., Bhat N. S.* Catalytic transformation of biomass-derived furfurals to cyclopentanones and their derivatives: A review // *ACS Omega*. 2021. V. 6. N 51. P. 35145–35172. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05861>
- [16] *Nishimura S., Ohmatsu S., Ebitani K.* Selective synthesis of 3-methyl-2-cyclopentenone via intramolecular aldol condensation of 2, 5-hexanedione with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ nanocomposite catalyst // *Fuel Process. Technol.* 2019. V. 196. ID 106185. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106185>
- [17] *Upare P. P., Lee J.-M., Hwang D. W., Halligudi S. B., Hwang Y. K., Chang J.-S.* Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* 2011. V. 17. N 2. P. 287–292. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.02.025>
- [18] *Yan Z.-P., Lin L., Liu S.* Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid over Ru/C catalyst // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. N 8. P. 3853–3858. <https://doi.org/10.1021/ef900259h>
- [19] *Wright W. R., Palkovits R.* Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone // *ChemSusChem*. 2012. V. 5. N 9. P. 1657–1667. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200111>
- [20] *Alonso D. M., Wettstein S. G., Dumesic J. A.* Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass // *Green Chem.* 2013. V. 15. N 3. P. 584–595. <https://doi.org/10.1039/C3GC37065H>