

EDN: KGTFOM

УДК 546.30–44:630*8:606

Application of Zr/Hf-containing Materials in Catalytic Transformations of Biomass and Plant Substrates

Li Xiaomin^b, Angelina V. Miroshnikova^a,
Tatyana G. Ovchinnikova^a and Boris N. Kuznetsov^{*a}
^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
FRC “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*
^b*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 24.05.2024, received in revised form 27.05.2024, accepted 31.05.2024

Abstract. Transition metal catalysts supported on carriers stable in hydrothermal conditions are increasingly used for processing woody biomass and its components into valuable chemical and liquid fuels. The review summarizes the publications recent years in the field of the use of Zr/Hf-containing materials as catalysts and co-catalysts, catalyst carriers in the processes of transformation of biomass and plant substrates. Promising areas of research activity are related to the synthesis of catalysts based on Zr/Hf organic hybrid materials and organometallic frameworks, containing Zr and Hf. In obtaining such materials, researches strive to use simple synthesis methods and available reagents.

Keywords: hafnium, zirconium, catalyst, carrier, biomass, plant substrates, hydrogenation.

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (FWES-2021–0017 project), as well as with funding from the National Study Abroad Fund, China.

Citation: Xiaomin Li, Miroshnikova A. V., Ovchinnikova T. G., Kuznetsov B. N. Application of Zr/Hf-containing materials in catalytic transformations of biomass and plant substrates. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2024, 17(2), 289–303. EDN: KGTFOM



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru

Использование Zr/Hf-содержащих материалов в каталитических превращениях биомассы и растительных субстратов

Ли Сяоминь^б, А. В. Мирошникова^а,
Т. Г. Овчинникова^а, Б. Н. Кузнецов^а

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Катализаторы на основе переходных металлов, нанесённых на устойчивые в гидротермальных условиях подложки, все шире используются в процессах переработки древесной биомассы и её компонентов в ценные химические соединения и жидкие биотоплива. В обзоре обобщены публикации последних лет в области использования Zr/Hf-содержащих материалов в качестве катализаторов и сокатализаторов, подложек катализаторов в процессах превращения биомассы растительных субстратов. Перспективные направления исследований связаны с синтезом катализаторов на основе Zr/Hf органических гибридных материалов и металлоорганических каркасов (MOF), содержащих Zr и Hf. При получении таких материалов стремятся использовать простые методы синтеза и доступные реагенты.

Ключевые слова: гафний, цирконий, катализатор, подложка, биомасса, растительные субстраты, гидрирование.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН (проект FWES-2021–0017), а также при финансировании National Study Abroad Fund, China.

Цитирование: Сяоминь Ли, Мирошникова А. В., Овчинникова Т. Г., Кузнецов Б. Н. Использование Zr/Hf-содержащих материалов в каталитических превращениях биомассы и растительных субстратов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(2). С. 289–303. EDN: KGTFOM

Введение

Использование ископаемой нефти приводит к значительному выбросу в атмосферу газов SO_x и CO₂, приводящих к формированию кислотных дождей и парникового эффекта [1, 2]. В связи с этим поиск альтернативных ископаемому топливу ресурсов является актуальной задачей. Одним из таких ресурсов является лигноцеллюлозная биомасса. Благодаря ее широкой доступности, низкой стоимости и возобновляемости она является огромным ресурсом для использования в качестве экологически чистого сырья [3].

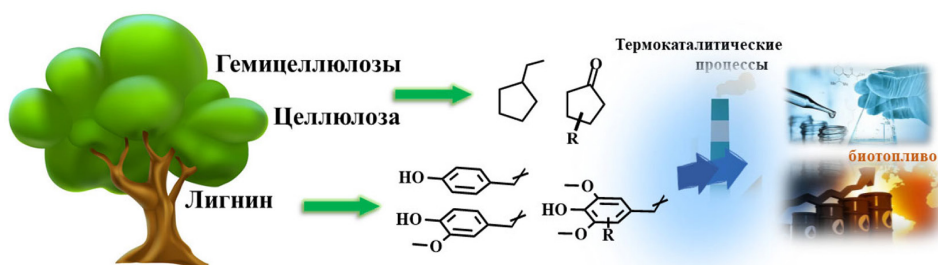


Рис. 1. Термокаталитическая переработка лигноцеллюлозной биомассы

Fig. 1. Thermocatalytic processing of lignocellulosic biomass

Основные компоненты биомассы (целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин) (рис 1.) используются для получения из них ценных химических веществ и биотоплив [1, 2]. Их трансформация может быть осуществлена путём термической переработки с использованием некаталитических и каталитических методов [3–8].

Одним из перспективных методов термокаталитической переработки биомассы является процесс восстановительного каталитического фракционирования (концепция “lignin-first”) [8, 9]. В процессе гидрирования лигнин деполимеризуется, а получаемые низкомолекулярные промежуточные продукты стабилизируются до мономерных соединений [10, 11]. При этом целлюлоза и значительная часть гемицеллюлоз остаются в реакционной смеси и могут быть легко отделены [12, 13].

В процессах конверсии биомассы используются активные катализаторы, преимущественно на основе благородных металлов (Ru, Pt, Pd и т.п.), нанесенных на устойчивые носители [14–17]. Их стоимость достаточно высока, поэтому осуществляется разработка менее дорогих катализаторов на основе никеля и неблагородных других переходных металлов.

В настоящем обзоре обобщены выполненные за последние годы работы, посвященные использованию материалов на основе гафния и циркония в процессах каталитической конверсии биомассы и продуктов её трансформации.

Конверсия биомассы и продуктов её трансформации в присутствии Zr/Hf-содержащих катализаторов

В последние годы возрос интерес к использованию катализаторов и сокатализаторов, содержащих цирконий и гафний. Эти катализаторы обладают высокой эффективностью в реакциях переноса водорода при относительно мягких условиях.

Гетерогенные Zr/Hf-содержащие катализаторы (ZrO₂, [18] Zr-лигносульфонатные полифенольные полимеры [19], Zr(OH)₂, [20] Zr-SBA-15, [21–23] Zr-PhyA, [24] Zr-SRf, [25] Zr/Hf-MOF [26, 27], и Zr-бета цеолиты [28, 29]), Hf-содержащие [30] могут демонстрировать схожую с благородными металлами каталитическую эффективность в конверсии растительных субстратов. При этом Zr и Hf-содержащие катализаторы бифункционального действия позволяют эффективно осуществлять реакции каталитического переноса водорода [31].

Осуществлена прямая этерификация лигнина пшеничной соломы и модельных соединений лигнина в особо мягких условиях в среде спиртов с использованием комплекса цирконоцен трифлата (Zr(Cp)₂(CF₃SO₃)₂·THF) в качестве кислотного катализатора Льюиса [32].

В табл. 1 приведен перечень последних публикаций по использованию Zr/Hf-содержащих катализаторов в конверсии биомассы и субстратов растительного происхождения, а также данные об условиях проведения реакций и выходе продуктов.

Таблица 1. Применение Zr-/Hf-содержащих катализаторов в конверсии биомассы и продуктов её трансформации

Table 1. Application of Zr-/Hf-containing catalysts in the conversion of biomass and its transformation products

№	Катализатор	Субстрат	Условия реакции	Выход фенольных мономеров, мас. %	Год/ссылка
1	Pd/C-Hf(OTf) ₄	Фурилметаны 1.23 ммоль	Pd/C 0.1 ммоль, Hf(OTf) ₄ 0.05 ммоль, циклогексан 25 мл, H ₂ 50 атм., 225 °С, 24 ч	97	2017 [33]
2	Hf(OTf) ₄ -Pd/C	1,8-цинеол 6 ммоль	Hf(OTf) ₄ 0.5 моль%, Pd/C 0.2 моль%, Ag, 100 °С, 10 мин	-	2014 [34]
3	Zr(OTf) ₄ -Pd/C	1,8-цинеол 6 ммоль	Zr(OTf) ₄ 0.5 моль%, Pd/C 0.2 моль%, Ag, 100 °С, 10 мин	-	2014 [34]
4	FDCA-Hf	Масло Ятрофы (<i>Jatropha</i>) 2 г	FDCA-Hf 5 мас.%, MeOH/масло мольное отношение 15:1, 180 °С, 5 ч	98	2018 [35]
5	Pd@UiO-66(Hf)	Фенилацетилен 0.25 ммоль	катализатор 7.5 мг (Pd 0.0036 ммоль), 1,4-диоксан 1 mL, NH ₃ -BH ₃ 0.25 ммоль, 80 °С, 30 мин	93.2	2018 [36]
6	HfTPA/MCM-41	Кетоны из лигноцеллюлоз 3.4 г	Катализатор 0.34 г, 150 °С, 10 ч+100 °С, 6 ч	66.8	2023 [37]
7	Ru/α-HfP	Древесина сосны 1 г	катализатор 0.2 г, H ₂ O 60 мл, H ₂ 3.5 МПа, 190 °С, 3 ч	19.86	2019 [38]
8	Ru/α-HfP	Щелочной лигнин 0.4 г	катализатор 0.2 г, IPA 40 мл, H ₂ 3.5 МПа, 190 °С, 3 ч	27.97	2019 [38]
9	Ni/ZrP	Органосольвный лигнин из багассы 0.5 г	катализатор 0.1 г (Ni 15wt%), IPA 20 мл, H ₂ 2.0 МПа, 260 °С, 4 ч	15.1	2019 [39]
10	Ru/WZr	Древесина дуба 2.5 г	катализатор 1 г, 65 % MeOH/H ₂ O 30 мл, H ₂ 30 бар, 250 °С, 2 ч	18.6	2022 [40]
11	Ni/WZr	Древесина дуба 2.5 г	катализатор 1 г, 65 % MeOH/H ₂ O 30 мл, H ₂ 30 бар, 250 °С, 2 ч	16.8	2022 [40]
12	Pt/ZrO ₂	Древесина осины 5 г	катализатор 0.5 г, EtOH 50 мл, H ₂ 9 МПа, 250 °С, 3 ч	50.4*	2021 [41]
13	Pt/ZrO ₂	Этаноллигнин осины 5 г	катализатор 0.5 г, EtOH 50 мл, H ₂ 9 МПа, 250 °С, 3 ч	10.0	2021 [41]
14	Ru/ZrO ₂	Древесины березы 0.1 г	катализатор 0.2 г (Ru 2wt%), H ₂ O 15 мл, H ₂ 0.7 МПа, 250 °С, 20 ч	24.4	2017 [42]
15	Ni/WZr	Фуранконденсированные оксигенаты С 15	Первый этап: 10 мас.% Ni/CeO ₂ , второй этап: 20 мас.% Ni/WZr	87.8	2019 [43]
16	Ru/WZr	Фуранконденсированные оксигенаты С 15	Первый этап: 5wt% Pd/C, второй этап: 3wt% Ru/WZr	91.1	2019 [43]
17	Ni/ZrP	Ванилин 2 ммоль	катализатор 0.03 г (Ni 15wt%), IPA 20 ml, H ₂ 0.5 МПа, 220 °С, 30 мин	88.39	2022 [44]
18	Ru/ZrO ₂	Гваякол 0.5 ммоль	катализатор 0.03 г (Ru 0.1wt%), H ₂ O 1.0 mL, H ₂ 1.0 МПа, 200 °С, 5.0 ч	67.5	2022 [45]

FDCA: 2,5-фурандикарбоновая кислота.

TPA: фосфорновольфраматная кислота.

OTf: фталат.

WZr: вольфрамат циркония.

* на массу лигнина.

W: вольфрамат.

P: NH₄H₂PO₄.

Металлоорганические каркасы (MOF) привлекли широкое внимание как потенциальные катализаторы, благодаря высокой плотности каталитических центров в пористых твердых телах с большой площадью поверхности, некоторые из них обладают стабильностью при высоких температурах [46].

Для реакции каталитического переноса водорода (КПВ) в гидрировании карбонильных соединений применялись различные MOF на основе металлов, таких как Ni, Ru [47, 48], Fe, Ir и Pd [49]. В последнее десятилетие получены MOF на основе циркония/гафния, обладающие высокой активностью при гидрировании карбонильных соединений: левулиновой кислоты и ее эфиров [25, 50], фурфурола [51, 52] и его производных [53–55], альдегидов [56]. Для приготовления Hf/Zr-содержащих MOF катализаторов использовали различные органические лиганды.

В табл. 2 приведен перечень последних публикаций по использованию катализаторов на основе MOF, содержащих Zr и Hf в реакциях гидрирования карбонильных соединений, а также данные об условиях проведения реакций и выходе целевых продуктов.

Циркониевые и гафниевые катализаторы с фитиновой кислотой и фитатом натрия, полученные простым методом самосборки, использовали для процессов каталитического гидрирования этиллевулината и коричневого альдегида [24, 56]. По сравнению с Zr катализатором, Hf-

Таблица 2. Применение катализаторов, содержащих Zr и Hf в реакциях гидрирования карбонильных соединений растительного происхождения

Table 2. Application of catalysts containing Zr and Hf in hydrogenation reactions of carbonyl compounds of plant origin

№	Катализатор	Субстрат	Условия реакции	Выход целевого продукта, %	Год/ссылка
1	Zr-HAf ^a	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 200 мг, IPA 5 мл, 150 °С, 9 ч	90.1	2018 [25]
2	Zr-SRf ^a	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 200 мг, IPA 5 мл, 150 °С, 7 ч	92.0	2018 [25]
3	ZrPO ^b	Бутиллевулинат, 2.0 ммоль	катализатор 100 мг, IPA 10 мл, N ₂ 1.0 МПа, 210 °С, 2 ч	95.7	2017 [50]
4	Zr-HTC ^c	HMF, 0.5 г	катализатор 0.2 г, IPA 24.5г, 120 °С, 4 ч	99.2	2021 [62]
5	Zr-S-F ^d	HMF, 0.25 ммоль,	катализатор 70 мг, IPA 3 мл, 120 °С, 5 ч	92.4	2022 [54]
6	Hf-DTMP ^e	HMF, 0.5г	катализатор 0.2 г, sBuOH 24.5 г, 130 °С, 4 ч	96.8	2019 [63]
7	PhP-Hf ^f	Фурфурол, 1 ммоль	катализатор 0.05 г, IPA 5 мл, 120 °С, 2 ч	97.6	2019 [64]
8	Hf-MOF-808	Фурфурол, 0.1 ммоль	катализатор (10 моль%), IPA 0.4 мл, 100 °С, 2 ч	97	2018 [65]
9	Hf-MOF-808	Фурфурол, 0.1 ммоль	катализатор (10 моль%), ацетон 0.5 мл, 100 °С, 5.5 ч	97	2018 [66]
10	Zr-MOF-808	Фурфурол, 0.1 ммоль	катализатор (10 моль%), ацетон 0.5 мл, 100 °С, 5.5 h	97	2018 [66]
11	Pd@Hf-MOF-808	Еноны, 0.5 ммоль	катализатор (0.5 моль% Pd), ацетон 2.5 мл, H ₂ 1 атм, 50 °С, 4 ч	95	2018 [66]
12	Pd@Hf-MOF-808	Бензальдегид, 0.5 ммоль	катализатор (14 моль% Hf, 0.5 моль% Pd), ацетон 2.5 мл, 1. 110 °С, 12 ч, 2. H ₂ 1 атм, 50 °С, 4 ч	90	2018 [66]

Продолжение табл. 2

Table 2. Continued

№	Катализатор	Субстрат	Условия реакции	Выход целевого продукта, %	Год/ссылка
13	Hf-UiO-66-N ₂ H ₃	Бензальдегид, 1 ммоль	катализатор 20 мг, малонитрил 1 ммоль, этанол 0.3 мл, комнатная температура, 2 ч	95	2019 [67]
14	Zr-UiO-66-N ₂ H ₃	Бензальдегид, 1 ммоль	катализатор 20 мг, малонитрил 1 ммоль, этанол 0.3 мл, комнатная температура, 2 ч	83	2019 [67]
15	Hf-Phy ^g	Коричный альдегид, 1 ммоль	IPA 4 г, катализатор 0.1 г, N ₂ 0.1 МПа, 100 °С, 6 ч	94.9	2018 [56]
16	Zr-PhyA ^h	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 0.2 г, IPA 4 мл, 150 °С, 6 ч	96.7	2015 [24]
17	Hf-ATMP ⁱ	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 200 мг (52 моль% Hf), IPA 4 мл, 150 °С, 4 ч	86	2016 [57]
18	Hf-EDPA ^j	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 200 мг (54 моль% Hf), IPA 4 мл, 150 °С, 4 ч	74	2016 [57]
19	Zr-TMPA ^k	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 0.2 г, IPA 5 мл, 160 °С, 8 ч	96.2	2017 [60]
20	Zr-HMPA ^l	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 0.2 г, IPA 5 мл, 160 °С, 8 ч	94.4	2017 [60]
21	Zr-HBA ^m	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 0.2 г, IPA 100 ммоль, 150 °С, 4.0 ч	95.9	2015 [68]
22	FDCA-Hf ⁿ	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 72 мг (16 моль% Hf), IPA 5 мл, 160 °С, 4 ч	98	2018 [35]
23	Hf-GO	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 0.1 г (5 моль% Hf), IPA 5 мл, 150 °С, 5 ч	87.7	2020 [69]
24	M-MOF-808	Фурфурол, 1 г	катализатор 0.1 г, IPA 25 г, 82 °С, 2 ч	79.1	2020 [70]
25	DUT-52(Hf)	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 1 моль%, IPA 5 мл, 160 °С, 5 ч	86	2019 [71]
26	DUT-52(Zr)	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 1 моль%, IPA 5 мл, 160 °С, 5 ч	94	2019 [71]
27	Zr-tannin	Фурфурол 1 ммоль	катализатор 0.1 г, IPA 10 мл, 80 °С, 3 ч	91.2	2020 [72]
28	Zr-LS ^o	Фурфурол, 1 ммоль	катализатор 100 мг (22 % моль Zr), IPA 10 мл, 100 °С, 1 ч	96	2019 [19]
29	Hf-LigS ^o	HMF, 1 ммоль	катализатор 100 мг (22 % моль Hf), IPA 10 мл, 100 °С, 2 ч	90	2019 [73]
30	Zr-BDB ^p	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 0.2 г, IPA 5 г, 130 °С, 6.0 ч	98.7	2021 [58]
31	Zr-CPB ^q	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 0.2 г, IPA 5 г, 130 °С, 6.0 ч	62.4	2021 [58]
32	Zr-CA ^r	Этиллевулинат, 1 ммоль	катализатор 0.2 г, IPA 6 г, 130 °С, 4.0 ч	82.1	2016 [59]

^a Hf, SRF: гуминовые кислоты, экстрагированные из бурого угля и твердых остатков.

^b PO: NH₄H₂PO₄.

^c HTC: гидротермальный углерод, полученный из глюкозы.

^d Zr-S-F: сульфосалициловая кислота.

^e DTMP: диэтилентриаминпента (метиленфосфоновая кислота).

^f PhP: фенилфосфоновая кислота.

^g Phy: фитат натрия.

^h PhyA: фитиновая кислота.

ⁱ ATMP: аминотри(метиленфосфоновая кислота).

^j EDPA: 1,2-этилендифосфоновая кислота.

^k TMPA: триметафосфат натрия.

^l HMPA: гексаметафосфат натрия.

^m HBA: дикалиевая соль 4-гидроксibenзойной кислоты.

содержащий катализатор обладал большей площадью поверхности, диаметром и объемом пор. Полученный Hf-Phy показал более высокую каталитическую активность в конверсии коричневого альдегида (97,8 %) и селективности по коричному спирту (97 %), по сравнению с Zr-Phy, в присутствии которого конверсия коричневого альдегида составила 91,2 % при 100 °С. Другие синтезированные фитаты металлов (Sn-Phy и Ti-Phy) проявляли очень низкую активность [56].

Реакция КПВ левулиновой кислоты и ее эфира с образованием γ -валеролактона (ГВЛ) протекает в присутствии катализатора на основе гафния (Hf-ATMP), полученного с использованием аминотри(метиленфосфоновой кислоты), содержащей фосфатную группу [57]. Такие факторы, как кислотность Hf, основность фосфатных групп и пористость приготовленного катализатора, ответственны за высокую каталитическую активность Hf-ATMP.

Гибридные катализаторы Zr-органический борат и Zr-циануровая кислота проявляли высокую активность в реакции гидрирования этиллевулината в гамма-валеролактон за счет синергетического эффекта кислотных и основных групп [58, 59].

Другие лиганды, такие как метиленфосфоновая кислота [57], 1,2-этилендифосфоновая кислота [57], триметафосфат натрия [60], гексаметафосфат натрия [60], ксилилендифосфоновые кислоты [61], также обеспечивали приемлемый выход гамма-валеролактона при гидрировании этиллевулината.

Цирконий/гафниевый катализатор, содержащий металлоорганический каркас DUT-67, проявил высокую эффективность в реакции гидрирования этиллевулената до γ -валеролактона, выход которого составил 95,5 % при 160 °С [74]. Его высокую каталитическую активность можно объяснить наличием в DUT67 координационно ненасыщенных металлических кластеров.

Металлоорганические каркасы Hf-MOF-808 применяли в качестве катализаторов высокоселективной кросс-альдольной конденсации фурановых карбониллов, полученных из биомассы. В реакции гидрирования фурфуральдегида в изопропанол в присутствии этого катализатора получен фурфуриловый спирт с выходом 97 % [65]. Катализатор Hf-MOF-808 можно повторно использовать лишь с незначительным снижением каталитической активности, которая может быть восстановлена экстракционной обработкой [66].

Hf/Zr катализаторы на основе MOF, в которых в качестве дополнительных компонентов применяли гуминовые кислоты, проявили высокую эффективность в реакциях гидрирования фурфуурола до фурфурилового спирта (выходы от 93 до 97 %) [75,76].

Новый пористый бифункциональный гибридный катализатор FDCA-Hf был получен путем взаимодействия 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA) с гафнием (Hf) [35]. Он избирательно катализировал восстановление в мягких условиях этиллевулината до γ -валеролактона, с выходами 95–100 % (90 °С, 1 ч). Этот же катализатор интенсифицировал процесс этерификации масла Ятрофы с получением биодизельного топлива с выходом до 98 %.

Высокая эффективность катализатора FDCA-Hf обусловлена синергетическим действием кислотно-основных пар Льюиса ($\text{Hf}^{\text{IV}}-\text{O}^{2-}$) и кислотных форм Бренстеда, присутствующих в катализаторе [35].

Катализатор на основе оксида гафния-графита (Hf-GO) проявлял высокую активность в гидрировании карбонильных соединений в мягких условиях [69]. Среди различных Hf-, Zr-, Pd-, Ru-, Pt-, Ir-, Co-, Ni-, Mo- и Cu-содержащих катализаторов Hf-GO занимает четвертое место по величине TOF ($3,51 \text{ ч}^{-1}$) при 150 °С.

Было обнаружено, что активация спиртами изменяет кислотно-основные свойства поверхности катализатора (Zr-MOF), в результате чего ускорялась конверсия фурфурола до фурфурилового спирта [70].

Катализатор HfTPA/MCM-41, который обладал сильными кислотными свойствами, большой площадью поверхности и высокой стабильностью, проявлял высокую эффективность в реакции альдольной конденсации смеси лигноцеллюлозных кетонов с получением компонентов реактивного топлива [37].

Использование трифлата гафния в качестве сокатализатора с кислотными центрами Льюиса способствовал раскрытию колец циклических эфиров в присутствии катализатора Pd/C [33]. Выход алканов при этом достигал 97 %.

Тандемная каталитическая система, состоящая из 10 %Pd/C и Hf(OTf)₄, проявила более высокую, чем Zr(OTf)₄, активность в разрыве связей C-O 1,8-цинеола, при 100 °C в среде Ar без использования растворителя [34].

Использование Zr/Hf в качестве компонентов подложки катализатора

Суть бифункционального гетерогенного катализа заключается в том, что на поверхности катализатора существует два различных типа активных центров, которые функционируют в тандеме при осуществлении каталитических реакций [77].

В процессах деполимеризации растительной биомассы используют бифункциональные катализаторы, содержащие металлические и кислотные центры. В ряде работ описано применение Zr и Hf в качестве компонентов носителя бифункциональных гетерогенных катализаторов.

Перечень последних публикаций по использованию Zr/Hf-содержащих носителей при приготовлении бифункциональных катализаторов конверсии биомассы и растительных субстратов приведен в табл. 1 (записи 7–18).

Для деполимеризации биомассы древесины сосны в мягких условиях (190 °C, 3,5 Мпа Н₂) предложен новый бифункциональный катализатор, содержащий нанокластеры металлического рутения на пористых нанопластинах фосфата гафния (Ru/α-HfP) [38]. В присутствии этого катализатора выход ценных фенольных мономеров, среди которых преобладал дигидроэвгенол, составил 19,86 мас.%. Наличие в катализаторе Бренстедовских кислотных центров и хорошо диспергированных частиц металлического Ru способствовали разрыву C-O связей в древесной биомассе. Катализатор сохранял свою активность при многократных испытаниях.

В работе [39] предложено использовать катализатор, содержащий никель на фосфате циркония (Ni/ZrP), в процессе гидрогенолиза органосольвентного лигнина до фенольных мономеров. Их выход составил 15,1 мас.% при температуре процесса 260 °C и продолжительности 4 часа, причем в составе фенольных мономеров в значительном количестве присутствовал пара-этилфенол.

Катализатор Ni/ZrP был активен в процессе гидродеоксигенации ванилина в 2-метокси-4-метилфенол [44]. При температуре процесса 220 °C и продолжительности 30 мин конверсия ванилина составила 97,25 %, а выход 2-метокси-4-метилфенола 88,39 %. Предполагалось, что на первой стадии гидрирования ванилина происходила активация его карбонильной группы кислотными центрами Льюиса, а Бренстедовские кислотные центры катализатора ускоряли

реакцию дегидратации. Роль никеля заключалась в генерировании активных форм водорода из молекулярного водорода.

В работе [41] в процессе каталитического гидрирования древесины осины использовали бифункциональный катализатор, содержащий платину, нанесенную на кислотно-модифицированный ZrO_2 . Этот катализатор обеспечивал более высокий выход мономеров из лигнина (до 50 мас.%) по сравнению с катализаторами, содержащими Ru и Ni на различных подложках.

При использовании WZr в качестве подложки Ru и Ni катализаторов в процессе восстановительного каталитического фракционирования древесины дуба выход фенольных мономеров при 250 °C составил 18,6 мас.% для катализатора Ru/WZr и 16,8 мас.% для катализатора Ni/WZr [40]. Высокую активность этих катализаторов можно объяснить тем, что кислотные центры облегчают ускоренное расщепление связей C–C и β -O-4 с образованием нестабильных радикальных фрагментов, а металлические центры препятствуют их реполимеризации путем насыщения водородом.

Катализаторы Ni/WZr и Ru/WZr были успешно использованы в процессе двухстадийной гидроокисгенации фурановых колец до углеводов с высоким числом атомов углерода [43]. Выход масел на второй стадии процесса составил 87,8 мас.% для катализатора Ni/WZr и 91,1 мас.% для Ru/WZr.

Для приготовления кислотно-основных высокопористых Zr и Hf-содержащих катализаторов, активных в реакциях гидрирования фурфурола, фурфурилового альдегида и 5-HMF, предложено использовать танины [72], дубильные кислоты [30] и лигносульфонаты [19, 73].

Заключение

В настоящем обзоре обобщены последние исследования в области использования Zr/Hf-содержащих катализаторов и сокатализаторов в процессах каталитического гидрирования компонентов биомассы и растительных субстратов.

Показано, что Zr и Hf компоненты могут быть эффективно использованы в качестве кислотных носителей бифункциональных катализаторов. Кислотные и металлические центры облегчают расщепление связей C–H, C=O и C–O, разрыв эфирных и сложноэфирных связей, а также связей C–C.

При получении Zr/Hf-органических гибридных материалов стремятся использовать простые пути синтеза, такие как метод пропитки по влагеёмкости и доступные реагенты.

Для эффективного осуществления реакций каталитического гидрирования карбонильных соединений перспективно использовать в качестве катализаторов, а также носителей катализаторов металлоорганические каркасы (MOF), содержащие Zr и Hf. Эти катализаторы проявляют высокую эффективность в реакциях гидрирования биомассы и растительных субстратов. При их синтезе могут использоваться лигноцеллюлозные отходы, такие как лигносульфонаты или гуминовые кислоты.

Процессы каталитической переработки растительной биомассы и её компонентов, как правило, осуществляются в относительно жестких условиях (повышенные температуры и давление, высокая кислотность водной среды). Поэтому к катализаторам для этих процессов предъявляются особые требования. Они должны иметь большой размер пор, оставаться ста-

бильными в гидротермальных условиях и не дезактивироваться побочными продуктами процесса (например, органическими кислотами).

Поэтому фокус будущих исследований будет смещаться на поиск новых бифункциональных катализаторов и новых систем для гидрогенизации карбонильных соединений, полученных из биомассы, а также лигниновых компонентов биомассы в востребованные продукты. Улучшение экономической эффективности и экологической безопасности процессов производства химикатов и топлива из биомассы является одной из актуальных задач будущих исследований в этой области.

Список литературы / References

[1] Besson M.; Gallezot P.; Pinel C. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts. *Chemical Reviews* 2014, 114, 1827–1870, doi:10.1021/cr4002269.

[2] Goeppert A.; Czaun M.; Jones J.-P.; Surya Prakash G.K.; Olah G.A. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop. *Chemical Society Reviews* 2014, 43, 7995–8048, doi:10.1039/C4CS00122B.

[3] Liang J.; Shan G.; Sun Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Critical role of zeolite catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 139, 110707, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110707>.

[4] Das P.; V.P, C.; Mathimani T.; Pugazhendhi A. Recent advances in thermochemical methods for the conversion of algal biomass to energy. *Science of The Total Environment* 2021, 766, 144608, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144608>.

[5] Zhao Y.; Lu K.; Xu H.; Zhu L.; Wang S. A critical review of recent advances in the production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass through homogeneous catalytic hydrothermal conversion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 139, 110706, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110706>.

[6] Senthil C.; Lee C.W. Biomass-derived biochar materials as sustainable energy sources for electrochemical energy storage devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 137, 110464, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110464>.

[7] Phan D.-P.; Lee E.Y. Controlled hydrogenolysis over heterogeneous catalysts for lignin valorization. *Catalysis Reviews* 2020, 62, 607–630, doi:10.1080/01614940.2020.1770401.

[8] Abu-Omar M.M.; Barta K.; Beckham G.T.; Luterbacher J.S.; Ralph J.; Rinaldi R.; Román-Leshkov Y.; Samec J.S.M.; Sels B.F.; Wang F. Guidelines for performing lignin-first biorefining. *Energy & Environmental Science* 2021, 14, 262–292, doi:10.1039/D0EE02870C.

[9] Miroshnikova A.V.; Kazachenko A.S.; Kuznetsov B.N.; Taran O.P. Reductive Catalytic Fractionation of Lignocellulosic Biomass: A New Promising Method for Its Complex Processing. *Catalysis in Industry* 2022, 14, 231–250, doi:10.1134/S2070050422020052.

[10] Galkin M.V.; Samec J.S. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery. *ChemSusChem* 2016, 9, 1544–1558, doi:10.1002/cssc.201600237.

[11] Renders T.; Van den Bosch S.; Koelewijn S.F.; Schutyser W.; Sels B.F. Lignin-first biomass fractionation: the advent of active stabilisation strategies. *Energy & Environmental Science* 2017, 10, 1551–1557, doi:10.1039/c7ee01298e.

[12] Van den Bosch S.; Schutyser W.; Vanholme R.; Driessen T.; Koelewijn S.F.; Renders T.; De Meester B.; Huijgen W.J.J.; Dehaen W.; Courtin C.M. et al. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy & Environmental Science* 2015, 8, 1748–1763, doi:10.1039/c5ee00204d.

[13] Zhang K.; Li H.; Xiao L.-P.; Wang B.; Sun R.-C.; Song G. Sequential utilization of bamboo biomass through reductive catalytic fractionation of lignin. *Bioresour Technol* 2019, 285, 121335, doi:10.1016/j.biortech.2019.121335.

[14] Cheng C.; Li P.; Yu W.; Shen D.; Gu S. Catalytic hydrogenolysis of lignin in ethanol/isopropanol over an activated carbon supported nickel-copper catalyst. *Bioresour Technol* 2021, 319, 124238, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124238>.

[15] Huang X.; Morales Gonzalez O.M.; Zhu J.; Korányi T.I.; Boot M.D.; Hensen E.J.M. Reductive fractionation of woody biomass into lignin monomers and cellulose by tandem metal triflate and Pd/C catalysis. *Green Chemistry* 2017, 19, 175–187, doi:10.1039/c6gc02962k.

[16] Van den Bosch S.; Renders T.; Kennis S.; Koelewijn S.F.; Van den Bossche G.; Vangeel T.; Deneyer A.; Depuydt D.; Courtin C.M.; Thevelein J.M. et al. Integrating lignin valorization and bio-ethanol production: on the role of Ni-Al₂O₃ catalyst pellets during lignin-first fractionation. *Green Chemistry* 2017, 19, 3313–3326, doi:10.1039/c7gc01324h.

[17] Yakovlev V.A.; Khromova S.A.; Sherstyuk O.V.; Dundich V.O.; Ermakov D.Y.; Novopashina V.M.; Lebedev M.Y.; Bulavchenko O.; Parmon V.N. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. *Catalysis Today* 2009, 144, 362–366, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.002>.

[18] Chia M.; Dumesic J.A. Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts. *Chemical Communications* 2011, 47, 12233–12235, doi:10.1039/C1CC14748J.

[19] Zhou S.; Dai F.; Xiang Z.; Song T.; Liu D.; Lu F.; Qi H. Zirconium–lignosulfonate polyphenolic polymer for highly efficient hydrogen transfer of biomass-derived oxygenates under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 2019, 248, 31–43, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.011>.

[20] Hao W.; Li W.; Tang X.; Zeng X.; Sun Y.; Liu S.; Lin L. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethyl furfural to the building block 2,5-bishydroxymethyl furan. *Green Chemistry* 2016, 18, 1080–1088, doi:10.1039/C5GC01221J.

[21] Kuwahara Y.; Kaburagi W.; Osada Y.; Fujitani T.; Yamashita H. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over ZrO₂ catalyst supported on SBA-15 silica. *Catalysis Today* 2017, 281, 418–428, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.016>.

[22] Zhou Y.-H.; Luo Y.-J.; Lin Y.-T.; Huang Y.-B. Enhanced Transfer Hydrogenation Activity of Zr-Doped Mesoporous Silica through Sol-Gel Method for the Reduction of Biomass-Derived Unsaturated Carbon-Oxygen Bonds. *ChemistrySelect* 2018, 3, 11071–11080, doi: <https://doi.org/10.1002/slct.201802176>.

[23] Luo Y.-J.; Zhou Y.-H.; Huang Y.-B. A New Lewis Acidic Zr Catalyst for the Synthesis of Furanic Diesel Precursor from Biomass Derived Furfural and 2-Methylfuran. *Catalysis Letters* 2019, 149, 292–302, doi:10.1007/s10562-018-2599-6.

[24] Song J.; Zhou B.; Zhou H.; Wu L.; Meng Q.; Liu Z.; Han B. Porous Zirconium–Phytic Acid Hybrid: a Highly Efficient Catalyst for Meerwein–Ponndorf–Verley Reductions. *Angewandte Chemie International Edition* 2015, 54, 9399–9403, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201504001>.

- [25] Zhang B.; Hao J.; Sha Y.; Zhou H.; Yang K.; Song Y.; Ban Y.; He R.; Liu Q. Utilization of lignite derivatives to construct Zr-based catalysts for the conversion of biomass-derived ethyl levulinate. *Fuel* 2018, *217*, 122–130, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.064>.
- [26] Rimoldi M.; Howarth A.J.; DeStefano M.R.; Lin L.; Goswami S.; Li P.; Hupp J.T.; Farha O.K. Catalytic Zirconium/Hafnium-Based Metal–Organic Frameworks. *ACS Catalysis* 2017, *7*, 997–1014, doi:10.1021/acscatal.6b02923.
- [27] Ji P.; Feng X.; Veroneau S.S.; Song Y.; Lin W. Trivalent Zirconium and Hafnium Metal–Organic Frameworks for Catalytic 1,4-Dehydroaromatic Additions of Pyridines and Quinolines. *Journal of the American Chemical Society* 2017, *139*, 15600–15603, doi:10.1021/jacs.7b09093.
- [28] Melero J.A.; Morales G.; Iglesias J.; Paniagua M.; López-Aguado, C.; Wilson, K.; Osatiashtiani, A. Efficient one-pot production of γ -valerolactone from xylose over Zr-Al-Beta zeolite: rational optimization of catalyst synthesis and reaction conditions. *Green Chemistry* 2017, *19*, 5114–5121, doi:10.1039/C7GC01969F.
- [29] Li W.; Liu S.; Wang H.; Gao B.; Tu C.; Luo Y. La-doped Zr-Beta zeolite as efficient catalyst for reduction of cyclohexanone to cyclohexanol via the MPV process. *Catalysis Communications* 2020, *133*, 105845, doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105845>.
- [30] Wang X.; Hao J.; Deng L.; Zhao H.; Liu Q.; Li N.; He R.; Zhi K.; Zhou H. The construction of novel and efficient hafnium catalysts using naturally existing tannic acid for Meerwein–Ponndorf–Verley reduction. *RSC Advances* 2020, *10*, 6944–6952, doi:10.1039/C9RA10317A.
- [31] Liu Y.; Liu X.; Li M.; Meng Y.; Li J.; Zhang Z.; Zhang H. Recyclable Zr/Hf-Containing Acid-Base Bifunctional Catalysts for Hydrogen Transfer Upgrading of Biofurans: A Review.
- [32] Margarita C.; Di Francesco D.; Tuñón H.; Kumaniaev I.; Rada C.J.; Lundberg H. Mild and selective etherification of wheat straw lignin and lignin model alcohols by moisture-tolerant zirconium catalysis. *Green Chemistry* 2023, *25*, 2401–2408, doi:10.1039/D2GC04650D.
- [33] Dutta S.; Saha B. Hydrodeoxygenation of Furfuryl methane Oxygenates to Jet and Diesel Range Fuels: Probing the Reaction Network with Supported Palladium Catalyst and Hafnium Triflate Promoter. *ACS Catalysis* 2017, *7*, 5491–5499, doi:10.1021/acscatal.7b00986.
- [34] Li Z.; Assary, R.S.; Atesin A.C.; Curtiss L.A.; Marks T.J. Rapid Ether and Alcohol C–O Bond Hydrogenolysis Catalyzed by Tandem High-Valent Metal Triflate + Supported Pd Catalysts. *Journal of the American Chemical Society* 2014, *136*, 104–107, doi:10.1021/ja411546r.
- [35] Li H.; Yang T.; Fang Z. Biomass-derived mesoporous Hf-containing hybrid for efficient Meerwein-Ponndorf-Verley reduction at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental* 2018, *227*, 79–89, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.017>.
- [36] Bakuru V.R.; Velaga B.; Peela N.R.; Kalidindi S.B. Hybridization of Pd nanoparticles with UiO-66 (Hf) metal-organic framework and the effect of nanostructure on the catalytic properties. *Chemistry—A European Journal* 2018, *24*, 15978–15982.
- [37] Li Q.; Nie G.; Wang H.; Zou J.-J.; Yu S.; Yu H.; Jin X.; Zhang D.; Shi H.; Zhao D. Synthesis of high-grade Jet fuel blending precursors by aldol condensation of lignocellulosic ketones using HfTPA/MCM-41 with strong acids and enhanced stability. *Applied Catalysis B: Environmental* 2023, *325*, 122330, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122330>.
- [38] Ullah N.; Odda A.H.; Liang K.; Kombo M.A.; Sahar S.; Ma L.-B.; Fang X.-X.; Xu A.-W. Metal–acid nanoplate-supported ultrafine Ru nanoclusters for efficient catalytic fractionation of lignin into aromatic alcohols. *Green Chemistry* 2019, *21*, 2739–2751, doi:10.1039/C8GC03440K.

- [39] Ma H.; Li H.; Zhao W.; Li L.; Liu S.; Long J.; Li X. Selective depolymerization of lignin catalyzed by nickel supported on zirconium phosphate. *Green Chemistry* 2019, 21, 658–668, doi:10.1039/C8GC03617A.
- [40] Oh S.; Gu S.; Choi J.-W.; Suh D.J.; Lee H.; Kim C. S.; Kim K. H.; Yoo C.-J.; Choi J.; Ha J.-M. Metal/acid bifunctional catalysts for the reductive catalytic fractionation of lignocellulose into phenols and holocellulose. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2022, 10, 108085, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108085>.
- [41] Kuznetsov B.N.; Sharypov V.I.; Baryshnikov S.V.; Miroshnikova A.V.; Taran O.P.; Yakovlev V.A.; Lavrenov A.V.; Djakovitch L. Catalytic hydrogenolysis of native and organosolv lignins of aspen wood to liquid products in supercritical ethanol medium. *Catalysis Today* 2021, 379, 114–123, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.048>.
- [42] Shao Y.; Xia Q.; Dong L.; Liu X.; Han X.; Parker S.F.; Cheng Y.; Daemen L.L.; Ramirez-Cuesta A.J.; Yang S. et al. Selective production of arenes via direct lignin upgrading over a niobium-based catalyst. *Nature Communications* 2017, 8, 16104, doi:10.1038/ncomms16104.
- [43] Seo J.; Kwon J.S.; Choo H.; Choi J.-W.; Jae J.; Suh D.J.; Kim S.; Ha J.-M. Production of deoxygenated high carbon number hydrocarbons from furan condensates: Hydrodeoxygenation of biomass-based oxygenates. *Chemical Engineering Journal* 2019, 377, 119985.
- [44] Gao J.; Cao Y.; Luo G.; Fan J.; Clark J.H.; Zhang S. High-efficiency catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived vanillin with nickel-supported metal phosphate catalysts. *Chemical Engineering Journal* 2022, 448, 137723.
- [45] Zhang K.; Meng Q.; Wu H.; Yan J.; Mei X.; An P.; Zheng L.; Zhang J.; He M.; Han B. Selective Hydrodeoxygenation of Aromatics to Cyclohexanols over Ru Single Atoms Supported on CeO₂. *Journal of the American Chemical Society* 2022, 144, 20834–20846, doi:10.1021/jacs.2c08992.
- [46] Yang D.; Gates B. C. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *ACS Catalysis* 2019, 9, 1779–1798, doi:10.1021/acscatal.8b04515.
- [47] Gao X.; Zhu S.; Dong M.; Wang J.; Fan W. Ru nanoparticles deposited on ultrathin TiO₂ nanosheets as highly active catalyst for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone. *Applied Catalysis B: Environmental* 2019, 259, 118076, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118076>.
- [48] Ftouni J.; Muñoz-Murillo A.; Goryachev A.; Hofmann J.P.; Hensen E.J.M.; Lu L.; Kiely C.J.; Bruijninx P.C.A.; Weckhuysen B.M. ZrO₂ Is Preferred over TiO₂ as Support for the Ru-Catalyzed Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. *ACS Catalysis* 2016, 6, 5462–5472, doi:10.1021/acscatal.6b00730.
- [49] Ortiz-Cervantes C.; Flores-Alamo M.; García J.J. Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid into γ -Valerolactone Catalyzed by Palladium Complexes. *ACS Catalysis* 2015, 5, 1424–1431, doi:10.1021/cs5020095.
- [50] Li F.; France L.J.; Cai Z.; Li Y.; Liu S.; Lou H.; Long J.; Li X. Catalytic transfer hydrogenation of butyl levulinate to γ -valerolactone over zirconium phosphates with adjustable Lewis and Brønsted acid sites. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 214, 67–77, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.013>.
- [51] Li H.; Li Y.; Fang Z.; Smith R.L. Efficient catalytic transfer hydrogenation of biomass-based furfural to furfuryl alcohol with recyclable Hf-phenylphosphonate nanohybrids. *Catalysis Today* 2019, 319, 84–92, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.056>.

[52] Rojas-Buzo S.; García-García P.; Corma A. Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Derived Carbonyls over Hafnium-Based Metal–Organic Frameworks. *ChemSusChem* 2018, 11, 432–438, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201701708>.

[53] He A.; Hu L.; Zhang Y.; Jiang Y.; Wang X.; Xu J.; Wu Z. High-Efficiency Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Based 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan over a Zirconium–Carbon Coordination Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2021, 9, 15557–15570, doi:10.1021/acssuschemeng.1c05618.

[54] Wang W.; Wang H.; Jiang X.; He Z.-H.; Yang Y.; Wang K.; Liu Z.-T. Biomass-Modified Zirconium-Based Catalyst for One-Pot Reductive Etherification of Bioderived Aldehydes to Furanic Diether. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2022, 10, 4969–4979, doi:10.1021/acssuschemeng.1c08351.

[55] Hu L.; Dai X.; Li N.; Tang X.; Jiang Y. Highly selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over an acid–base bifunctional hafnium-based coordination polymer catalyst. *Sustainable Energy & Fuels* 2019, 3, 1033–1041, doi:10.1039/C8SE00545A.

[56] Song J.; Xue Z.; Xie C.; Wu H.; Liu S.; Zhang L.; Han B. Porous, Naturally Derived Hafnium Phytate for the Highly Chemoselective Transfer Hydrogenation of Aldehydes with Other Reducible Moieties. *ChemCatChem* 2018, 10, 725–730, doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201701521>.

[57] Xie C.; Song J.; Zhou B.; Hu J.; Zhang Z.; Zhang P.; Jiang Z.; Han B. Porous Hafnium Phosphonate: Novel Heterogeneous Catalyst for Conversion of Levulinic Acid and Esters into γ -Valerolactone. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2016, 4, 6231–6236, doi:10.1021/acssuschemeng.6b02230.

[58] Song J.; Hua M.; Huang X.; Visa A.; Wu T.; Fan H.; Hou M.; Zhang Z.; Han B. Highly efficient Meerwein–Ponndorf–Verley reductions over a robust zirconium-organoboronic acid hybrid. *Green Chemistry* 2021, 23, 1259–1265.

[59] Xue Z.; Jiang J.; Li G.; Zhao W.; Wang J.; Mu T. Zirconium–cyanuric acid coordination polymer: highly efficient catalyst for conversion of levulinic acid to γ -valerolactone. *Catalysis Science & Technology* 2016, 6, 5374–5379.

[60] Xie Y.; Li F.; Wang J.; Wang R.; Wang H.; Liu X.; Xia Y. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone over a novel porous Zirconium trimetaphosphate. *Molecular Catalysis* 2017, 442, 107–114, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.09.011>.

[61] Li H.; Fang Z. A.-O.X.; He J.; Yang S. Orderly Layered Zr-Benzylphosphonate Nanohybrids for Efficient Acid-Base-Mediated Bifunctional/Cascade Catalysis.

[62] He A.; Hu L.; Zhang Y.; Jiang Y.; Wang X.; Xu J.; Wu Z. High-Efficiency Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Based 5-Hydroxymethylfurfural to 2, 5-Bis (hydroxymethyl) furan over a Zirconium–Carbon Coordination Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2021, 9, 15557–15570.

[63] Hu L.; Dai X.; Li N.; Tang X.; Jiang Y. Highly selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into 2, 5-bis (hydroxymethyl) furan over an acid–base bifunctional hafnium-based coordination polymer catalyst. *Sustainable Energy & Fuels* 2019, 3, 1033–1041.

[64] Li H.; Li Y.; Fang Z.; Smith Jr R. L. Efficient catalytic transfer hydrogenation of biomass-based furfural to furfuryl alcohol with recyclable Hf-phenylphosphonate nanohybrids. *Catalysis Today* 2019, 319, 84–92.

[65] Rojas-Buzo S.; García-García P.; Corma A. Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Derived Carbonyls over Hafnium-Based Metal–Organic Frameworks. *ChemSusChem* 2018, 11, 432–438.

[66] Rojas-Buzo S.; García-García P.; Corma A. Hf-based metal–organic frameworks as acid–base catalysts for the transformation of biomass-derived furanic compounds into chemicals. *Green Chemistry* 2018, 20, 3081–3091, doi:10.1039/C8GC00806J.

[67] Das A.; Anbu N.; Dhakshinamoorthy A.; Biswas S. A highly catalytically active Hf (IV) metal-organic framework for Knoevenagel condensation. *Microporous and Mesoporous Materials* 2019, 284, 459–467.

[68] Song J.; Wu L.; Zhou B.; Zhou H.; Fan H.; Yang Y.; Meng Q.; Han B. A new porous Zr-containing catalyst with a phenate group: an efficient catalyst for the catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone. *Green Chemistry* 2015, 17, 1626–1632.

[69] Li X.; Du Z.; Wu Y.; Zhen Y.; Shao R.; Li B.; Chen, C.; Liu Q.; Zhou H. A novel hafnium–graphite oxide catalyst for the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction and the activation effect of the solvent. *RSC Advances* 2020, 10, 9985–9995, doi:10.1039/C9RA10795A.

[70] Valekar A.H.; Lee M.; Yoon J. W.; Kwak J.; Hong D.-Y.; Oh K.-R.; Cha G.-Y.; Kwon Y.-U.; Jung J.; Chang J.-S. et al. Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol under Mild Conditions over Zr-MOFs: Exploring the Role of Metal Node Coordination and Modification. *ACS Catalysis* 2020, 10, 3720–3732, doi:10.1021/acscatal.9b05085.

[71] Kurisingal J.F.; Rachuri Y.; Palakkal A. S.; Pillai R. S.; Gu Y.; Choe Y.; Park D.-W. Water-Tolerant DUT-Series Metal–Organic Frameworks: A Theoretical–Experimental Study for the Chemical Fixation of CO₂ and Catalytic Transfer Hydrogenation of Ethyl Levulinate to γ -Valerolactone. *ACS applied materials & interfaces* 2019, 11, 41458–41471.

[72] Leng Y.; Shi L.; Du S.; Jiang J.; Jiang P. A tannin-derived zirconium-containing porous hybrid for efficient Meerwein–Ponndorf–Verley reduction under mild conditions. *Green Chemistry* 2020, 22, 180–186.

[73] Zhou S.; Dai F.; Chen Y.; Dang C.; Zhang C.; Liu D.; Qi H. Sustainable hydrothermal self-assembly of hafnium–lignosulfonate nanohybrids for highly efficient reductive upgrading of 5-hydroxymethylfurfural. *Green Chemistry* 2019, 21, 1421–1431, doi:10.1039/C8GC03710H.

[74] Cai Z.; Li W.; Wang F.; Zhang X. Zirconium/hafnium-DUT67 for catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2018, 93, 374–378, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.08.002>.

[75] Sha Y.; Xiao Z.; Zhou H.; Yang K.; Song Y.; Li N.; He R.; Zhi K.; Liu Q. Direct use of humic acid mixtures to construct efficient Zr-containing catalysts for Meerwein–Ponndorf–Verley reactions. *Green Chemistry* 2017, 19, 4829–4837, doi:10.1039/C7GC01925D.

[76] Hao J.; Han L.; Sha Y.; Yu X.; Liu H.; Ma X.; Yang Y.; Zhou H.; Liu Q. Facile use of lignite as robust organic ligands to construct Zr-based catalysts for the conversion of biomass derived carbonyl platforms into alcohols. *Fuel* 2019, 239, 1304–1314, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.129>.

[77] Robinson A.M.; Hensley J.E.; Medlin J. W. Bifunctional Catalysts for Upgrading of Biomass-Derived Oxygenates: A Review. *ACS Catalysis* 2016, 6, 5026–5043, doi:10.1021/acscatal.6b00923.