

铬锰双金属催化剂催化 HMF 制备 FDCA 的研究

何佳杰, 刘颖*, 武书彬, 庄军平

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要:采用浸渍法制备了铬锰 (Cr-Mn) 双金属催化剂并用于 5-羟甲基糠醛 (HMF) 催化氧化制备 2,5-呋喃二甲酸 (FDCA)。研究了不同铬掺杂比例对催化效果的影响,并探索了 HMF 催化氧化制备 FDCA 的最佳反应条件。结果表明,在最佳反应条件下 HMF 转化率为 99%,FDCA 产率达到 87.9%;Cr-Mn 双金属催化剂表现出优异的催化性能,同时具有良好的稳定性,循环 4 次后仍保持较高的活性。该非贵金属催化剂为催化 HMF 制备 FDCA 提供了一种廉价、简便的制备方法。

关键词:5-羟甲基糠醛;2,5-呋喃二甲酸;非晶态二氧化锰;催化剂;催化氧化

中图分类号:TQ32

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0162-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.030

Preparation of 2,5-furandicarboxylic acid from 5-hydroxymethylfurfural over chromium-manganese catalyst

HE Jia-jie, LIU Ying*, WU Shu-bin, ZHUANG Jun-ping

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: A chromium-manganese bimetallic catalyst is prepared via impregnation method for the catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to prepare 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA). The influence of different chromium doping ratios on catalytic performance is studied, and the optimal reaction conditions for HMF to FDCA are explored. It is indicated that under the optimal reaction conditions, the conversion rate of HMF reaches 99%, and the yield of FDCA reaches 87.9%. This Cr-Mn bimetallic catalyst exhibits excellent catalytic performance and good stability, maintaining high activity after 4 cycles of service. This method provides an inexpensive and convenient catalyst preparation method for catalyzing HMF to FDCA over non precious metal catalyst.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural; 2,5-furandicarboxylic acid; amorphous manganese dioxide; catalyst; catalytic oxidation

近年来,随着能源研究重点逐渐转向绿色环保、清洁安全,生物质材料的高值化利用日益受到科研人员的关注。长期依赖化石资源不仅加速了能源的枯竭,还引发了人们对温室气体排放导致的气候变化的担忧^[1-3]。生物质作为一种储量丰富、具有巨大潜力的可再生资源可转化为各种高值化产品,如从纤维素中提取的 5-羟甲基糠醛 (HMF),通过纤维素的解聚和水解可以得到葡萄糖,葡萄糖异构化后生成果糖,果糖进一步脱水生成 HMF^[4]。HMF 是一种重要的平台化合物,具有制备许多高价值衍生物如 2,5-呋喃二甲酸 (FDCA)、乙酰丙酸 (LA)、 γ -戊内酯 (GVL)、二甲基呋喃 (DMF) 等的潜力^[5-6]。在这些衍生物中,FDCA 作为芳香族生物基平台化

学品的代表,被视为石油衍生的对苯二甲酸的理想替代品。与传统的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 相比,由 FDCA 制备的聚呋喃二甲酸乙二醇酯 (PEF) 在可持续性、再生性、耐热性、机械强度和气体阻隔性等方面具有显著优势^[7-8]。

HMF 的转化是一个复杂的氧化反应,需要经过几个衍生物,然后氧化得到最终产物 FDCA。HMF 可以在醛官能团或羟基官能团上转化生成 5-羟甲基-2-呋喃羧酸 (HMFC) 或 2,5-二甲酰呋喃 (DFF)^[9]。这 2 种中间产物可以进一步氧化生成 5-甲酰基-2-呋喃羧酸 (FFCA) 和 FDCA^[2]。传统的 FDCA 合成需要高温、高压、贵金属催化剂、有机溶剂和苛刻的化学添加剂 (如氧化剂和强碱),使得

收稿日期:2023-10-22;修回日期:2023-12-04

基金项目:广东省基础与应用基础研究基金项目 (2021A1515012364);广州市科技计划项目 (202206010187)

作者简介:何佳杰 (1997-),男,硕士生,研究方向为生物质催化转化,747934282@qq.com;刘颖 (1976-),女,博士,副教授,研究方向为生物质催化转化,通讯联系人,amyliu@scut.edu.cn。

生产过程对环境污染大且成本高昂^[10]。由于团聚、活性位点的损失以及中间体在催化剂表面的不可逆吸附,该过程会导致催化剂的活性下降,从而不能用于 FDCA 的工业生产^[11]。因此,设计符合绿色化学实践的高效反应路线对于 FDCA 的生产至关重要。

多相催化通常是 HMF 氧化制备 FDCA 所使用的体系,因为催化剂易于从反应混合物中分离。为了降低工艺的成本,对催化剂的研究重心已从贵金属基催化剂转向过渡金属催化剂,如 Mn、Cr、Fe 等,其中氧化锰基材料因其天然丰度高、成本低、环境友好、多样的晶体结构以及氧化态等独特的物理化学性质^[12-13],在催化、磁性、电化学(锂离子电池、超级电容器等)等领域受到广泛关注。其中,二氧化锰(MnO₂)作为烃类、醇类、NO 和 CO 的液相选择性氧化和气相全氧化的多相催化剂已被广泛研究^[14-15]。如 Hayashi 等^[16]研究了不同种类的过渡金属对 HMF 氧化制备 FDCA 的效果,发现 MnO₂ 的催化效果最好,并提出基于无定形和结晶二氧化锰的催化剂制备方法将是一种很有前景的策略^[17]。在另一项研究中,Rao 等^[18]通过简单的固相研磨法制备了 Co-Mn 双金属混合氧化物催化剂,以碳酸氢钠(NaHCO₃)为碱,在 120℃、1 MPa O₂ 条件下反应 5 h,FDCA 产率达到 95%,双金属催化剂往往表现出协同或偶联效应,其性能明显优于单金属催化剂^[19]。Cr 是一种高活性 Lewis 酸,已被证明与 Bronsted 酸结合后可有效影响 HMF 的生成^[20-21]。因此,使用浸渍法合成了 Cr-Mn 双金属催化剂,在 1 MPa O₂ 条件下,以 NaHCO₃ 为碱催化氧化 HMF 制备 FDCA,并探索了其最佳反应条件。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

5-羟甲基糠(5-HMF,质量分数>99%)、2,5-呋喃二羧酸(质量分数>99%)、5-甲酰基-2-呋喃甲酸(FFCA,质量分数>99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;硫代硫酸钠、高锰酸钾、九水合硝酸铬,广东广试试剂科技有限公司生产;乙腈、乙酸,天津科密欧化学试剂有限公司生产。

X 射线衍射仪(XRD),荷兰 Panalytical Aeris 生产;X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Scientific 生产;扫描电子显微镜(SEM),捷克 TESCAN MIRA 生产;全自动比表面及孔隙度分析仪(BET),美国 Micromeritics 生产;高效液相色谱仪

(HPLC),美国 Agilent 生产。

1.2 催化剂的制备

首先制备非晶态 MnO₂。分别取 1.58 g 高锰酸钾(KMnO₄)和 1.58 g 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)溶于 100 mL 去离子水中,转移至 100 mL 容量瓶,得到 0.1 mol/L KMnO₄ 溶液和 0.1 mol/L Na₂S₂O₃ 溶液。将 2 种溶液混合,在 250 mL 容量瓶中混合均匀,并用磁力搅拌器持续搅拌 12 h。将 KMnO₄ 和 Na₂S₂O₃ 氧化反应制备得到的非晶态 MnO₂ 悬浮液过滤,得到的沉淀洗涤至中性,然后置于 80℃ 烘箱中干燥 12 h。干燥后将块状固体研磨成粉状,得到非晶态 MnO₂ 粉末。然后用浸渍法将铬负载到非晶态 MnO₂,以九水合硝酸铬[Cr(NO₃)₃·9H₂O]为铬前驱体,将与非晶态 MnO₂ 质量比为 0.5:1 的 Cr(NO₃)₃·9H₂O 加入适量的水中溶解,然后加入非晶态 MnO₂ 超声分散 30 min,将混合物过滤、洗涤 3 次,将过滤后得到的沉淀于 80℃ 烘箱中干燥 12 h。干燥后将粉末放入马弗炉中以 5℃/min 的升温速率在空气中从室温煅烧到 300℃,并在此温度下保持 2 h,冷却至室温后取出,即得 Cr-Mn 双金属催化剂。

1.3 催化氧化反应

准确称取 25 mg (2 mmol) HMF、50 mg (4 mmol) NaHCO₃,溶解于 20 mL 去离子水中,加入 100 mg Cr-Mn 双金属催化剂,转移到 100 mL 高压反应釜中,通入 1 MPa O₂,在 110℃ 下反应 12 h 后取出混合物,经离心后取溶液进行液相分析。

1.4 分析方法

利用高效液相色谱仪(Agilent 1260)对反应样品进行分析,配备 Agilent TC-C18(2)柱(4.6 mm×250 mm,5.0 μm),流动相选用体积比为 98:2 的 0.1%乙酸溶液和乙腈,流速为 1 mL/min。反应物转化率和产物得率的计算式如下:

$$\text{HMF 转化率} =$$

$$\left[\frac{(n_{\text{HMF反应前}} - n_{\text{HMF反应后}})}{n_{\text{HMF反应前}}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{产率} = \left(\frac{n_{\text{产物}}}{n_{\text{HMF反应前}}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

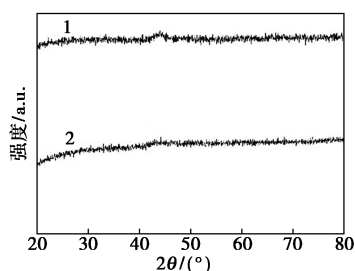
2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征

非晶态 MnO₂ 和 Cr-Mn 双金属催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,非晶态 MnO₂ 没有明显的衍射峰,具有长程无序的特征,其原子结构呈无规则排列,XRD 图谱一般是漫散的衍射峰。

非晶态 MnO_2 掺杂 Cr 后仍然没有明显的衍射峰,证明 Cr-Mn 双金属催化剂主要以非晶态存在。

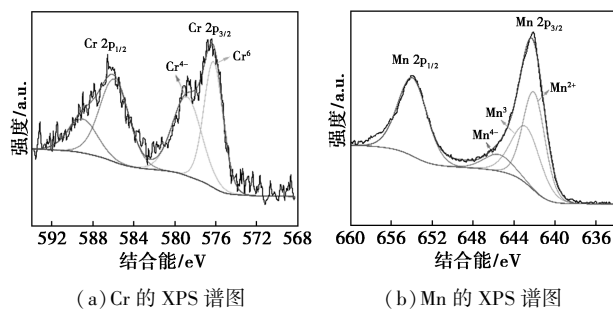


1—非晶态 MnO_2 ; 2—Cr-Mn 双金属催化剂

图 1 非晶态 MnO_2 和 Cr-Mn 双金属催化剂的 XRD 图谱

2.1.2 XPS 表征

Cr-Mn 双金属催化剂的 XPS 谱图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, Cr-Mn 双金属催化剂的 Cr 以 Cr(III)、Cr(VI) 价存在; 从图 2(b) 中可以看出, Mn 以 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) 价存在, 表明催化剂表面有活跃的氧化还原反应。此外, 氧化铬有效地将氧从分子氧转移到 MnO_2 的活性位点, 从而实现分子氧的有效活化, 使得氧化反应的速度显著加快。同时, Cr(III) 的存在意味着氧空位的形成, 较高浓度的氧空位在金属氧化物催化剂上的有氧氧化中起重要作用。



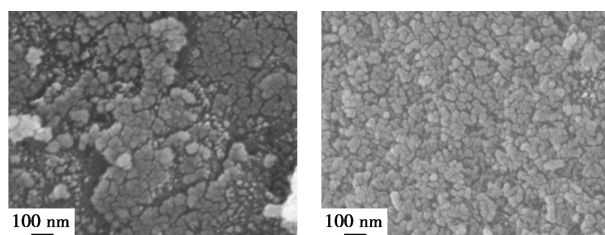
(a) Cr 的 XPS 谱图

(b) Mn 的 XPS 谱图

图 2 催化剂的 XPS 谱图

2.1.3 SEM 表征

非晶态 MnO_2 和 Cr-Mn 双金属催化剂的 SEM 图如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, 非晶态



(a) 非晶态 MnO_2

(b) Cr-Mn 双金属催化剂

图 3 非晶态 MnO_2 和 Cr-Mn 双金属催化剂的 SEM 图

MnO_2 呈现为 MnO_2 微粒形成的团聚体; 从图 3(b) 可以看出, Cr 掺杂到非晶态 MnO_2 后团聚体变得更为分散且大小趋于均匀, 这种独特的结构赋予粒子高比表面积和良好的催化性能。

2.1.4 BET 表征

非晶态 MnO_2 和 Cr-Mn 双金属催化剂的比表面积、孔容和孔径如表 1 所示。从表 1 中可以看出, Cr-Mn 双金属催化剂的比表面积明显大于非晶态 MnO_2 , 证明 Cr 的负载有效地提高了催化剂的比表面积, 有利于提高催化效率。同时, 由于 Cr 负载在非晶态 MnO_2 的表面, 在一定程度上减小了孔容和孔径。

表 1 非晶态 MnO_2 和 Cr-Mn 双金属催化剂的比表面积、孔容以及平均孔径

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
非晶态 MnO_2	142.1	0.45	12.3
Cr-Mn 双金属催化剂	180.6	0.35	7.6

2.2 Cr-Mn 双金属催化剂的催化性能

2.2.1 Cr 掺杂质量分数的影响

不同 Cr 掺杂质量分数对 FDCA 产率的影响如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 催化剂仅有非晶态 MnO_2 时, HMF 基本完全转化, 但 FDCA 的产率仅有 46.8%, 在非晶态 MnO_2 中加入 Cr 后, FDCA 产率显著提高。当催化剂中 Cr 负载质量分数从 9% (Cr-Mn-0.09) 提高到 33% (Cr-Mn-0.33) 时, FDCA 产率从 69.7% 提升到 84.1%; 当催化剂中 Cr 负载质量分数大于 33% 时, FDCA 产率开始下降。因此, Cr 负载质量分数为 33% 时催化剂的效率最佳。

表 2 不同的 Cr 掺杂质量分数对催化效果的比较

序号	催化剂	HMF 转化率/%	FDCA 产率/%
1	MnO_2	98	46.8
2	Cr-Mn-0.09	>99	69.7
3	Cr-Mn-0.23	>99	75.8
4	Cr-Mn-0.29	>99	76.9
5	Cr-Mn-0.33	>99	84.1
6	Cr-Mn-0.37	>99	75.5
7	Cr-Mn-0.41	>99	73.2
8	Cr-Mn-0.5	>99	71.7

2.2.2 反应时间的影响

以活性较高的 Cr-Mn-0.33 为催化剂, 考察了

反应时间对 HMF 氧化的影响,结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,反应时间从 4 h 到 12 h 时 FDCA 产率迅速上升,从 61.1% 提高到 84.1%;在反应时间达到 12 h 后,FDCA 产率提升变得缓慢,在 20 h 时达到最高值 87.9%;反应时间进一步延长至 24 h 时,FDCA 产率出现下降,这是由于形成了其他缩醛化副产物^[22]。考虑到绿色化学的原则,选择 12 h 作为反应时间进行最佳反应温度的探索。

表 3 反应时间对催化效果的影响

序号	反应时间/h	HMF 转化率/%	FDCA 产率/%
1	4	98.5	61.1
2	8	98.6	72.6
3	12	>99.0	84.1
4	16	>99.0	85.2
5	20	>99.0	87.9
6	24	>99.0	85.1

2.2.3 反应温度的影响

以 12 h 为最佳反应时间,探索反应温度对 HMF 氧化的影响,结果如表 4 所示。实验中检测到 FDCA 和 FFCA 2 种主要的氧化产物,从表 4 中可以看出,HMF 转化率在 80℃ 时达到 98%,随着反应温度的提升 HMF 转化率只有细微的提升,FDCA 产率随着温度升高而大幅增加,在 110℃ 时达到最高值 84.1%,随后开始下降。出现该现象的原因是 FDCA 在温度较高时会发生分解,从而导致 FDCA 产率下降。因此,选择 110℃ 作为最佳反应温度。

表 4 反应温度对催化效果的影响

序号	反应温度/℃	HMF 转化率/%	FDCA 产率/%
1	80	98.1	39.5
2	90	98.6	59.9
3	100	98.7	75.9
4	110	>99.0	84.1
5	120	>99.0	82.6

2.2.4 碱使用量的影响

在反应介质中加入弱碱会对 FDCA 的生成产生积极影响^[16,23],在本研究中,用 NaHCO₃ 为碱,考察了不同 HMF/NaHCO₃ 摩尔比对 FDCA 产率的影响,结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,HMF/NaHCO₃ 摩尔比从 1:1 提高至 1:2 时,FDCA 产率呈上升趋势,这是由于碱性环境可以使 FDCA 以盐的

形式溶解在体系中,以防止生成的 FDCA 附着在催化剂上,降低其催化活性。值得注意的是,较高的碱性条件会加速 HMF 的降解,阻碍 FDCA 的生成。当 HMF/NaHCO₃ 摩尔比从 1:2 提高至 1:4 时,FDCA 产率呈下降趋势,从最高的 84.1% 下降到 55%,且中间产物 FFCA 产率也从 0.8% 提升至 10.7%,因此,选择 HMF/NaHCO₃ 摩尔比为 1:2 为最佳碱使用量。

表 5 不同碱使用量对催化效果的影响

序号	HMF/NaHCO ₃ 摩尔比	HMF 转化率/%	FDCA 产率/%	FFCA 产率/%
1	1:1	>99.0	78.0	1.1
2	1:2	>99.0	84.1	1.2
3	1:3	>99.0	70.1	1.4
4	1:4	98.9	55.0	10.7

2.2.5 催化剂使用量的影响

不同 HMF/催化剂的质量比对 FDCA 产率的影响如表 6 所示。从表 6 中可以看出,当 HMF/催化剂质量比为 1:1 时,HMF 基本完全转化,但 FDCA 产率仅有 40.2%,同时中间产物 FFCA 产率有 24.6%。当 HMF/催化剂的质量比从 1:1 提高到 1:4 时,FDCA 的产率显著提高至 84.1%,FFCA 的产率下降至 1.2%,说明 HMF/催化剂的质量比为 1:4 时 Cr-Mn 双金属催化剂提供的活性位点足以将 HMF 全部转化为 FDCA。

表 6 不同催化剂使用量对催化效果的影响

序号	HMF/催化剂 质量比	HMF 转化率/%	FDCA 产率/%	FFCA 产率/%
1	1:1	>99	40.2	24.6
2	1:2	>99	66.6	6.9
3	1:3	>99	76.0	4.7
4	1:4	>99	84.1	1.2

2.2.6 催化剂的稳定性

催化剂的稳定性在实际应用中起着至关重要的作用,因此研究了 Cr-Mn 双金属催化剂在催化 HMF 制备 FDCA 时的回收利用性。反应结束后,收集反应釜中的催化剂,用去离子水清洗几次,然后干燥后再进行下一次反应,结果如表 7 所示。由表 7 中可以看出,在 4 个循环过程中,FDCA 产率仅下降 7.8%,说明催化剂具有较好的稳定性。

表 7 催化剂的循环稳定性测试结果

序号	循环次数	HMF 转化率/%	FDCA 产率/%	FFCA 产率/%
1	1	>99	80.2	1.3
2	2	>99	76.9	1.0
3	3	>99	76.7	1.5
4	4	>99	72.4	1.3

3 结论

通过简单浸渍法合成的 Cr-Mn 双金属催化剂实现了 HMF 选择性氧化为 FDCA。在最佳反应条件下(110℃、20 h、1 MPa O₂) HMF 转化率为 99%，FDCA 收率达到 87.9%。同时 Cr-Mn 双金属催化剂的稳定性良好，循环 4 次后仍能保持较高的活性，该方法为非贵金属催化剂催化 HMF 制备 FDCA 提供了一种廉价、简便的催化剂制备方法。

参考文献

- [1] Lolli A, Maslova V, Bonincontro D, *et al.* Selective oxidation of HMF via catalytic and photocatalytic processes using metal-supported catalysts[J]. *Molecules*, 2018, 23(11): 2792.
- [2] Serrano A, Calviño E, Carro J, *et al.* Complete oxidation of hydroxymethylfurfural to furandicarboxylic acid by aryl-alcohol oxidase[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2019, 12(1): 217.
- [3] Zhao D Y, Su T, Wang Y T, *et al.* Recent advances in catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 495: 111133.
- [4] Chai Y Z, Bai M, Chen A W, *et al.* Cr-Mn bimetallic functionalized USY zeolite monolithic catalyst for direct production of 2,5-furandicarboxylic acid from raw biomass [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132173.
- [5] Wang Haiyong, *et al.* Recent advances in catalytic conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural and 2,5-dimethylfuran[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 103: 227-247.
- [6] Bozell J J, Petersen G R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(4): 539-54.
- [7] Tirsoaga, Alina El Fergani, Magdi Nuns, *et al.* Multifunctional nanocomposites with non-precious metals and magnetic core for 5-HMF oxidation to FDCA [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119309.
- [8] Chai Y, Yang H, Bai M, *et al.* Direct production of 2,5-furandicarboxylic acid from raw biomass by manganese dioxide catalysis cooperated with ultrasonic-assisted diluted acid pretreatment [J]. *Biorenewable Technology*, 2021, (4): 125421.
- [9] Zhao J, Jayakumar A, Hu Z T, *et al.* MoO₃-Containing protonated nitrogen doped carbon as a bifunctional catalyst for one-step synthesis of 2,5-diformylfuran from fructose [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 284-291.
- [10] Taitt B J, Nam D H, Choi K S. A comparative study of nickel, cobalt, and iron oxyhydroxide anodes for the electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(1): 660-670.
- [11] Liu X, Zhang M, Li Z. CoO_x-MC (MC = Mesoporous Carbon) for highly efficient oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) to 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 9(12): 4801-4808.
- [12] Sarmah B, Srivastava R, Manjunathan P, *et al.* Green and sustainable tandem catalytic approach for fine-chemicals synthesis using octahedral MnO₂ molecular sieve: Catalytic activity versus method of catalyst synthesis [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(11): 2933-2943.
- [13] Kona J R, King'Ondu C K, Howell A, *et al.* OMS-2 for Aerobic, catalytic, one-pot alcohol oxidation Wittig reactions: Efficient access to a, b-unsaturated esters [J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(3): 749-752.
- [14] Hamaguchi T, Tanaka T, Takahashi N, *et al.* Low-temperature NO-adsorption properties of manganese oxide octahedral molecular sieves with different potassium content [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 193: 234-239.
- [15] Li K, Chen J, Peng Y, *et al.* Relationship between surface open cells of α-MnO₂ and CO oxidation ability from a surface focused point of view [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(39): 20911-20921.
- [16] Hayashi E, Komanoya T, Kamat K, *et al.* Heterogeneously-catalyzed aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid with MnO₂ [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(4): 654-658.
- [17] Hayashi E, Yamaguchi Y, Kamata K, *et al.* Correction to "effect of MnO₂ crystal structure on aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid" [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(46): 18642.
- [18] Rao K T V, Jennifer Lorrainesouzanchi, Sadradessbesell, Luanaray, *et al.* Inexpensive but highly efficient Co-Mn mixed-oxide catalysts for selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(18): 3323-3334.
- [19] Zhang J, Gao Z, Wang S, *et al.* Origin of synergistic effects in bicomponent cobalt oxide-platinum catalysts for selective hydrogenation reaction [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 4166.
- [20] Chung N H, Oanh V T, Thoa L K, *et al.* Catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethyl furfural over Cu-Cr/ZSM-5 zeolite [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(1): 170-177.
- [21] Xu S, Pan D, Hu F, *et al.* Highly efficient Cr/β zeolite catalyst for conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural: Characterization and performance [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 190: 38-46.
- [22] Wang F, Lai J, Liu Z, *et al.* Copper-manganese oxide for highly selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to bio-monomer 2,5-furandicarboxylic acid [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13: 16887-16898.
- [23] Han X, Li C, Liu X, *et al.* Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over MnO_x-CeO₂ composite catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2016, 19(4): 996-1004. ■