

Cu-Co 催化剂选择性加氢醚化 HMF 制备 2,5-二(甲氧基甲基)呋喃

杨延军¹, 李兴龙², 傅尧², 张玉苍¹

(1. 海南大学化学工程与技术学院, 海南海口 570228; 2. 中国科学技术大学化学系, 安徽合肥 230026)

摘要: 生物质平台分子 5-羟甲基糠醛(5-HMF)的高附加值转化利用是当前的研究热点. 使用溶胶凝胶法制备加氢醚化双功能 Cu-Co 催化剂, 在温和条件下实现了 5-HMF 加氢醚化到 2,5-二(甲氧基甲基)呋喃(BMMF). 在 130 °C, 2 MPa H₂ 条件下反应 2 h, 得到最高 85.9% 的 BMMF 收率. 双功能催化剂中 Co₃O₄ 提供了路易斯酸酸性位点, 同时还原得到的 Cu₂O 及 Co⁰ 提供了加氢氛围, 最终实现了 HMF 一步加氢醚化制备 BMMF.

关键词: 5-羟甲基糠醛(5-HMF); 加氢醚化; 固体催化剂; 生物质; Cu-Co

中图分类号: O626.11 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2019.06.003

引用格式: 杨延军, 李兴龙, 傅尧, 等. Cu-Co 催化剂选择性加氢醚化 HMF 制备 2,5-二(甲氧基甲基)呋喃[J]. 中国科学技术大学学报, 2019, 49(6): 445-451.

YANG Yanjun, LI Xinglong, FU Yao, et al. Selective reduction etherification of HMF to 2,5-bis(methoxymethyl) furan over Cu-Co catalyst[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2019, 49(6): 445-451.

Selective reduction etherification of HMF to 2,5-bis(methoxymethyl) furan over Cu-Co catalyst

YANG Yanjun¹, LI Xinglong², FU Yao², ZHANG Yucang¹

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The conversion and utilization of biomass platform molecule 5-hydroxymethyl furfural (5-HMF) with high added value has always been a research hotspot. Bifunctional catalyst Cu-Co catalyst prepared by sol-gel method was used to catalyze the hydroetherification of 5-HMF to 2,5-bis(methoxy methyl) furan (BMMF) under mild conditions. The highest yield of BMMF is 85.9% at 130 °C, 2 MPa H₂ and 2 h. Co₃O₄ species in the bifunctional catalyst provide the Lewis acid site, while Cu₂O and Co⁰ species provide the hydrogenation atmosphere, ultimately achieving one-step reduction etherification of HMF to BMMF.

Key words: 5-hydroxymethyl-furfural(5-HMF); hydroetherification; solid catalyst; biomass; Cu-Co

0 引言

化石资源的日益消耗带来严重的资源危机和环

境问题. 木质纤维素具有唯一碳源、来源广泛、可再生等特点, 受到了各国政府和研究人员的关注. 如何将生物质原料转化为高附加值的燃料和化学品成为

收稿日期: 2019-04-12; 修回日期: 2019-05-17

基金项目: 海南省高层次创新创业人才项目(琼委[2014]49号)资助.

作者简介: 杨延军, 男, 1994年生, 硕士生. 研究方向: 生物质资源利用. Email: yangyanjun@hainu.edu.cn

通讯作者: 张玉苍, 博士/教授. Email: yczhang@hainanu.edu.cn

当前研究的热点. 考虑到生物质资源是唯一的可再生碳, 从生物质资源中合成高附加值的燃料和化学品具有重要意义^[1-5].

从木质纤维素的水解中获得的 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 被认为是一种重要的有潜力的平台分子, 可转化为高附加值燃料和化学品^[6-9]. 其中糠基烷基醚及其衍生物是重要的化工原料^[10-11], 可作为燃油添加剂和柴油十六烷值改性剂^[12]. 因此研究生物质平台分子转化制备糠基烷基醚具有重要意义. 糠基烷基醚的制备方法主要包括呋喃醇卤代后醚化^[13]、生物质直接卤代水解^[14]、呋喃醇和一元醇直接发生醚化反应^[15].

而 HMF 的加氢醚化经历两个步骤: 先加氢得到 2,5-呋喃二甲醇 (BHMF), 然后醚化得到 2,5-二(烷氧基甲基)呋喃. 该加氢醚化过程一般需要加氢催化剂及酸催化剂的共同作用^[16-17]. 根据已报道的文献, HMF 的加氢醚化产物收率较低, 主要是由于使用的酸催化剂酸性较强, 导致了乙酰丙酸、甲酸及胡敏素的生成^[18]. Balakrishnan 等^[19] 使用 PtSn/Al₂O₃ 和 Amberlyst-15 共催化剂体系, 用乙醇和正丁醇作为溶剂, 分别得到 64% 和 47% 的 2,5-二(烷氧基甲基)呋喃. Li 等^[20-23] 使用 Cu/SiO₂ 和 HZSM-5 从 HMF 中获得 70% 的 2,5-二(乙氧基甲基)呋喃收率. 结合前人工作和 2,5-二(甲氧基甲基)呋喃 (BMMF) 的用途, 开发双功能催化剂催化转化 HMF 获得高收率的加氢醚化产物具有重要吸引力.

我们在之前的工作中发现, 使用溶胶凝胶法制备的 Cu-Co-OG-400 催化剂含有 Cu₂O 和 Co⁰ 物种, 表现出较好的加氢活性, 同时作为载体的 Co₃O₄ 为无定型结构, 具有明显的路易斯酸酸性^[24]. 在本工作中, 我们通过溶胶凝胶法制备 Cu-Co-OG-400 催化剂, 并考察催化剂对 5-HMF 加氢醚化到 BMMF 的反应情况. 我们详细研究了反应温度、反应时间、反应压力、底物浓度等影响因素, 并对催化剂的回收利用进行了讨论.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂: Co(NO₃)₂ · 6H₂O、Cu(NO₃)₂ · 6H₂O、甲醇 (AR)、乙醇 (AR)、草酸、联苯从国药控股有限公司购买. 5-HMF 是由合肥利夫生物科技有限公司提供 (<http://www.leafresource.com>). 仪器: 气相

色谱仪 (SHIMADZU, GC-2014C). 色谱柱: DM-Wax 毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm).

1.2 催化剂的制备

参照课题组先前工作^[23], 5% Cu-Co-OG-400 (Cu-Co-OG-400) 催化剂制备方法如下: 取 7.3 g Co(NO₃)₂ · 3H₂O 和 0.4 g Cu(NO₃)₂ · 6H₂O 加入 200 mL 乙醇中, 搅拌至溶解. 在大力搅拌下, 将含有草酸 3.81 g 的 200 mL 乙醇溶液加入到先前溶液中, 搅拌 4 h 后室温放置过夜. 抽滤, 得到固体用乙醇洗涤数次后, 放置在 110℃ 烘箱中干燥. 干燥后研磨均匀, 倒入坩埚中, 用马弗炉以 2℃/min 的升温速率, 从 20℃ 升到 400℃ 并保温煅烧 5 h. 降温后取出, 置于氢气还原炉中, 以 10:90 的氢气:氮气比例通入气体, 总流量 100 mL/min. 并以 2℃/min 的升温速率, 从 20℃ 升到 200℃ 并保温还原 4 h, 得到 Cu-Co-OG-400 催化剂.

1.3 实验步骤

典型的实验步骤如下: 在 25 mL 高压釜中进行 HMF 的加氢醚化反应, 该高压釜配有磁力搅拌器、温度探头和智能温控仪. 在高压釜中加入 126 mg HMF、30 mg 催化剂、10 mL 甲醇, 拧紧螺丝, 充放气氢气 5 次以去除釜内残留的空气, 并在室温下充入氢气到所需的压力, 在 700 r/min 的搅拌速度下加热到所需的温度. 保温反应一定时间后, 降温, 加入适量的联苯作为内标. 离心, 取上清液进行气相色谱 (GC 分析) 测定. HMF 的转化率及产物的收率计算如下:

$$\text{转化率} / \% = \frac{n_{\text{HMF}} - n'_{\text{HMF}}}{n_{\text{HMF}}},$$

$$\text{收率} / \% = \frac{n_{\text{(产物的物质的量)}}}{n_{\text{HMF}}}.$$

式中, n_{HMF} 是反应之前加入 HMF 的物质的量, n'_{HMF} 是反应之后剩余的 HMF 物质的量.

2 结果与讨论

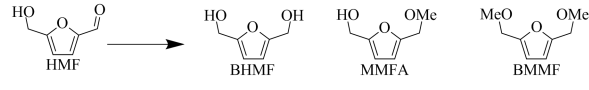
首先, 我们先对使用的几种 Cu 基和 Co 基催化剂的反应效果进行考察. 气相色谱测定结果如表 1 所示, 可以从中看出各类催化剂对加氢还原反应及醚化反应的催化效果.

由表 1 的结果发现, 其他单独使用 Co 基催化剂及 Cu 基催化剂的反应效果均较差, 得到的主要产物是 BHMF, 而使用制备得到的 Cu-Co-OG-400 催化剂对加氢醚化反应有较好的催化效果. 根据之

前的文献报道我们知道,催化剂中存在 Cu_2O 和 Co^0 物种,这将使催化剂表现出较好的加氢活性,同时作为载体的 Co_3O_4 具有路易斯酸性,可以促进醚化反应的发生^[20-23].

表 1 HMF 的加氢醚化反应过程

Tab. 1 The hydroetherification reaction of 5-HMF



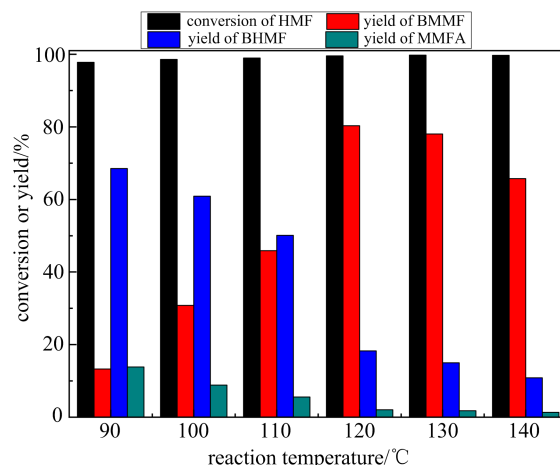
编号	催化剂	HMF 转化率/%	收率/%		
			MMfA	BMfMf	BHMf
1	雷尼 Co	96.5	16.4	15.6	55.5
2	Co/ Al_2O_3	42.3	6.6	1.2	31.1
3	30%Co/ ZrO_2	67.6	9.4	0.6	54.9
4	30%Cu/ ZrO_2	57.2	12.7	15.9	2.0
5	Cu-Co-OG-400	99.5	8.2	29.0	60.1

[注] 反应条件:126 mg HMF,30 mg 催化剂,10 mL 甲醇,100 °C,2 MPa H_2 ,1 h.

2.1 反应温度

我们研究了不同反应温度对产物分布的影响,结果如图 1 所示.通过对图 1 的分析我们发现,在 90~140°C 的温度区间内,HMF 基本转化完全,这表明 Cu-Co-OG-400 催化剂即使在相对较低的温度下也具有很好的加氢活性.反应温度为 90°C 时,BHMf 收率较高(68.5%),而醚化产物收率均较低,这说明 Cu-Co-OG-400 催化剂在低温下有良好的加氢活性.文献报道了 Co_3O_4 具有路易斯酸性,但是由于反应温度较低,反应中间体的醚化程度较差^[25].而在该温度下,产生了少量的单醚 MMfA 和二醚 BMfMf,这可能是由于 Cu 的掺杂以及溶胶凝胶的制备方法对 Co_3O_4 的催化性能有影响.根据我们之前的工作,我们发现单独使用还原的商购 Co_3O_4 得到的 Co-400 催化剂,在 90°C 相同反应条件下得到的主要产物是 BHMf,并未观察到明显的醚化产物的生成^[24].这间接说明,制备的 Cu-Co-OG-400 催化剂相比于单独存在的 Co-400 催化剂具有相对较高的醚化活性.随着反应温度的升高(100~140°C),BHMf 的收率逐渐降低,BMfMf 的收率逐渐升高,并在 120°C 达到最大值(80.3%),随后略有下降.在高温条件下(140°C),醚化反应占据了主导地位,也有少量副反应的发生,如 2,5-四氢呋喃二醇,为 BHMf 过度加氢产生,这间接引起了醚化产物收率的降低.通过实验我们发现 MMfA 的收率一直很低,这与我们之前报道的单独使用

Co-400 催化剂的结果不同^[23].这说明催化剂中的 Co 与 Cu 之间的相互作用改变了 HMF 加氢醚化产物的分布.通过之前的工作我们知道,催化剂中同时存在 Cu_2O 、 Co^0 及 Co_3O_4 物种共同促进 HMF 的加氢醚化到 BMfMf^[24].



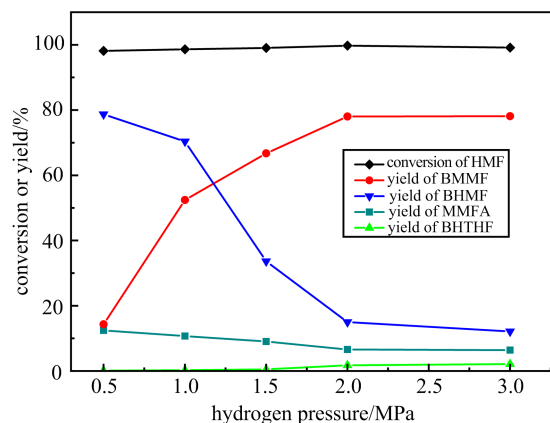
反应条件:126 mg HMF,30 mg Cu-Co-OG-400 催化剂,10 mL 甲醇,1 h,2 MPa H_2 ,GC 摩尔收率.

图 1 反应温度对产物分布的影响

Fig. 1 The effect of reaction temperature on production distribution

2.2 反应氢压

从图 2 中可以看出,在较低氢气压力下(0.5 MPa),BHMf 为主要产物(76.7%),说明即使在低压下,Cu-Co-OG-400 催化剂依然具有较强的加氢能力,但是对醚化反应的催化效果较差,单醚和二醚均只有少量产生(11.4%和 12.3%).随着氢压的增加,BMfMf 的收率逐渐提升,BHMf 的收率下降,



反应条件:126 mg HMF,30 mg Cu-Co-OG-400 催化剂,10 mL 甲醇,1 h,130 °C,GC 摩尔收率.

图 2 反应氢压对产物分布的影响

Fig. 2 The effect of hydrogen pressure on production distribution

在压力达到 2 MPa 时达到较高收率(78.0%)。之后提升压力至 3 MPa, 对该反应的产物组成没有较明显影响, 各产物收率趋近平稳。在整个压力变化范围内, 单醚 MMFA 和四氢呋喃二醇 BHMF 的收率较低但仍有一定变化, 这是因为氢压上升会导致 BHMF 过度加氢, 使得 MMFA 收率下降, BHMF 收率上升。最优压力为 2 MPa, 后续在该氢压下进行条件优化筛选。

2.3 催化剂用量与底物浓度

表 2 催化剂用量与底物浓度对产物分布的影响

Tab. 2 The effect of catalyst amounts and substrate concentration on production distribution

编号	催化剂/ mg	底物/ mg	HMF 转 化率/%	收率/%		
				MMFA	BMMF	BHMF
1	10	126	98.2	7.3	35.5	57.1
2	20	126	97.9	1.8	44.5	49.5
3	30	126	99.7	1.7	78.0	14.9
4	40	126	100	0.5	82.4	15.7
5	30	200	99.1	1.6	77.5	17.1
6	30	300	98.1	2.5	63.3	31.6
7	30	1000	93.9	1.9	48.6	48.4
8*	30	1000	95.9	0.8	64.5	33.2

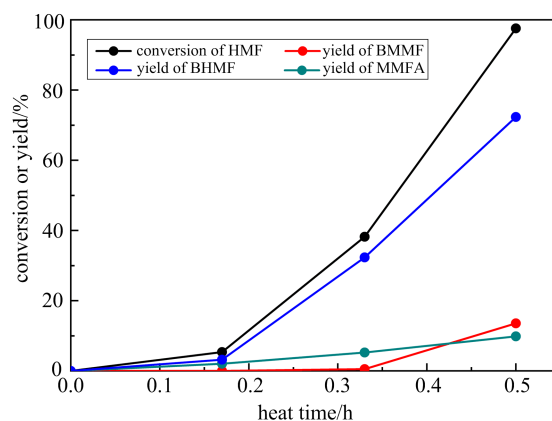
[注] 反应条件: 10 mL 甲醇, 2 MPa H₂, 130 °C, 1 h, GC 摩尔收率; [*] 反应 4 h。

我们知道在已报道的诸多 HMF 转化途径中, 包括 HMF 的加氢、氧化、异构化等反应中, 底物浓度的改变一般对产物收率、选择性及碳平衡都有重要的影响, 一般反应的底物浓度在 1%~5%, 增大底物浓度会导致副产物如胡敏素的生成, 导致了碳收率的降低。因此, 为了考察我们的催化剂在高浓度 HMF 存在下的催化活性, 我们研究了催化剂用量和底物浓度对产物分布的影响, 结果如表 2 所示。我们发现, 当催化剂用量较低时, HMF 基本可以转化完全, 说明较低的催化剂用量有利于 HMF 的转化(表 2, 编号 1 和 2)。此时得到的主要产物是 BHMF 和 BMMF, 其中以 BHMF 为主, 说明较低的催化剂用量不利于醚化反应的发生。进一步增加催化剂用量由 30 mg 到 40 mg 时, 醚化产物收率略有增加(表 2, 编号 3 和 4), 说明催化剂用量的进一步增加对产物分布没有较为显著的影响。因此, 选择合适的催化剂用量为 30 mg。然后我们研究了底物浓度对产品分布的影响(表 2, 编号 5~7)。数据表明, 随着底物浓度从 126 mg 增加到 1000 mg, 醚化产物

BMMF 的收率逐渐降低, 氢化产物 BHMF 的收率逐渐增加。这可能是由醚化反应分为两步引起的。相比之前的条件(表 2, 编号 3), 我们将反应时间延长至 4 h, 发现 BHMF 转化为醚化产物的混合物(表 2, 编号 8*)。

2.4 反应时间

加热过程中反应温度对产物分布的影响列于图 3 中, 保温过程中反应时间对产物分布的影响列于图 4 中(保温时间分别为 10 min、20 min、30 min)。我们初步研究了产品在加热过程中的分布情况。



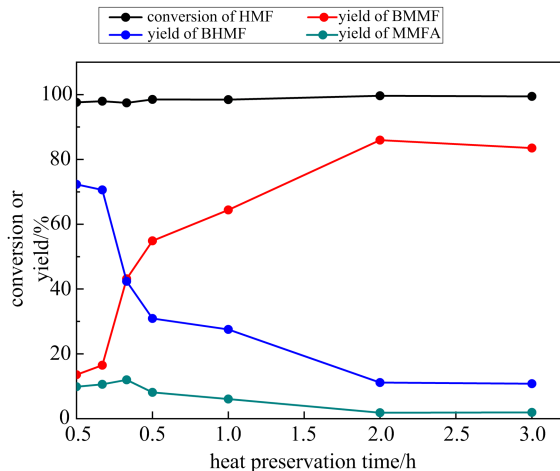
反应条件: 126 mg HMF, 30 mg Cu-Co-OG-400 催化剂, 10 mL 甲醇, 2 MPa H₂, GC 摩尔收率(10~130 °C)

图 3 加热过程中反应温度对产物分布的影响
Fig. 3 Effect of reaction temperature on product distribution in heating process

在初始加热阶段的产品分布结果如图 3 所示。在加热时间仅为 10 min 时(反应釜内部温度为 50 °C), HMF 没有发生转化。这表明 Cu-Co-OG-400 催化剂在此温度下没有发生催化加氢反应。加热时间延长到 20 min (反应釜内部温度为 90 °C), HMF 发生了转化(转化率 38.2%), 主要转化产物 BHMF (收率 32.3%)。在此温度下催化剂的氢化活性得到了证实。加热时间延长到 30 min (反应釜内部温度为 130 °C), HMF 的转化率为 97.6%, 氢化产物 BHMF 占据了产物的主要成分(收率 72.3%)。这证明了 Cu-Co-OG-400 催化剂对 HMF 的有效加氢活性, 同时也说明醚化反应比氢化反应困难, 因为温度对氢化反应和醚化反应都有显著影响, 而在该条件下, 单醚和二醚的收率仅分别为 9.8% 和 13.5%, 氢化产物收率远远大于醚化产物的收率。

之后将反应温度保持在 130 °C 进行保温反应(图 4 中“0 h”表示开始保温时间)。我们发现, Cu-Co-OG-400 催化剂在保温阶段显示出了足够的醚化活性。在保温反应 10 min 时, HMF 的转化率变

化不大(97.9%),加氢产物 BHMF 的收率略有降低,单醚 MMFA 和二醚 BMMF 的收率略有上升,这说明醚化反应程度开始升高.随着保温时间延长至 20 min, BHMF 逐渐转化为 BMMF,其收率明显降低(42.3%).在保温时间为 30 min 时, BHMF 的收率降至 30.9%, MMFA 和 BMMF 醚的混合物产量分别为 8.1% 和 54.8%. 这表明在 130℃ 时, 延长反应时间使得醚化程度逐渐增加, 并且已经占据了加氢醚化反应的主导地位. 当保温时间延长到 2 h 时, BMMF 获得了相当高的收率(85.9%). 之后, 我们发现随着反应持续时间的增加, BMMF 的收率变化不大, 在保温 3 h 后, BMMF 收率降低至 83.5%.



反应条件: 126 mg HMF, 30 mg Cu-Co-OG-400 催化剂, 10 mL 甲醇, 130℃, 2 MPa H₂, GC 摩尔收率(保持 130℃)

图 4 保温过程中反应时间对产物分布的影响

Fig. 4 The effect of reaction time on production distribution in heat preservation process

2.5 反应机理的研究

根据实验调研及反应结果,我们推测 HMF 的加氢醚化过程可能发生如图 5 所示的 4 种反应路线:

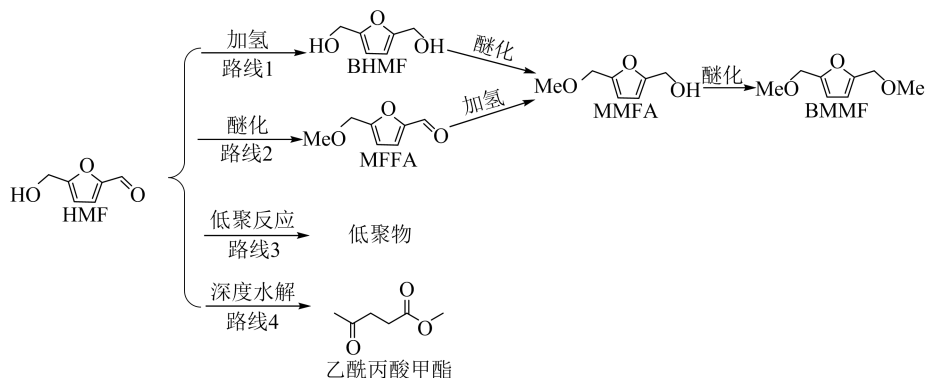


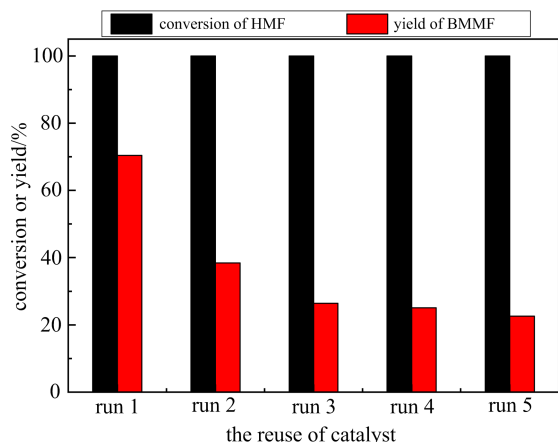
图 5 可能的反应机理

Fig. 5 The possible reaction mechanism

路线 1, HMF 首先加氢得到呋喃二甲醇; 路线 2, HMF 发生醚化得到 MFFA; 路线 3, HMF 发生低聚反应得到低聚物, 这可能是我们反应碳收率不守恒的主要原因; 路线 4, HMF 可能发生水解反应得到乙酰丙酸甲酯. 根据实验结果和气相检测数据, 我们并未发现路线 2 产物及路线 4 产物, 说明 HMF 在催化剂存在下的还原醚化过程未经历路线 2 及路线 4 的路线. 结合反应的碳收率不守恒, 我们猜测 HMF 在反应过程中可能经历的路径为: HMF 在 Cu-Co-OG-400 催化剂存在下首先发生加氢反应得到 BHMF, 而不是发生醚化反应得到 MFFA. 这说明醛基的加氢反应相比羟基的醚化反应更加容易进行, 这可能是由于 Cu 基及 Co 基催化剂对碳氧双键的吸附能力相比碳碳双键更强, 更利于极性的碳氧双键的加氢反应得到 BHMF^[26]. 得到的 BHMF 在 Cu-Co-OG-400 催化剂存在下发生醚化反应得到单醚产物 MMFA, 单醚产物 MMFA 在催化剂作用下进一步作用得到 BMMF. 通过实验我们发现 MMFA 的收率一直很低, 这与我们之前报道的单独使用 Co-400 催化剂的结果不同^[24]. 这说明催化剂中的 Co 与 Cu 之间相互作用改变了 HMF 加氢醚化产物的分布. 通过之前工作我们知道, 催化剂中同时存在 Cu₂O、Co⁰ 及 Co₃O₄ 物种共同促进 HMF 的加氢醚化到 BMMF. 在该反应中, 催化剂中的 Cu₂O、Co⁰ 提供了加氢活性位点, 促进了 HMF 中醛基的加氢得到 BHMF, 催化剂中的 Co₃O₄ 由于是无定型结构, 提供了路易斯酸酸性位点, 促进了 BHMF 的加氢醚化反应. 同时由于 Cu 和 Co 的共同作用, 导致了反应的中间体 MMFA 可以快速转化为 BMMF, 从而在 GC 分析中观察到较少的 MMFA 的分布. 然而, 由于 HMF 和中间体在催化剂存在下可能发生低聚等副反应, 导致了反应的碳收率不守恒.

2.6 催化剂循环

由于 Cu-Co-OG-400 催化剂是具有磁性的,可以吸附在磁子上,因此我们设计了循环实验,步骤如下:反应结束后,取出反应液,向反应釜中加入甲醇轻微震荡洗涤,之后吸出甲醇洗液并重复 3 次,留在釜内及磁子上的催化剂在下一个循环中继续使用.将反应液用吸管转移出去,加入一定量的联苯作为内标.离心后,用气相色谱法对上清液进行分析.催化剂回收实验结果如图 6 所示.重复使用的催化剂循环 5 次后 HMF 转化率未发生下降,但醚化产物选择性下降明显,这可能是由于 Cu-Co-OG-400 催化剂上对醚化反应有催化活性的活性位点减少,以及每次反应后催化剂回收过程中造成一部分催化剂的损失所致.



反应条件:126 mg HMF,40 mg Cu-Co-OG-400 催化剂,10 mL 甲醇,130 °C,2 MPa H₂,1 h,GC 摩尔收率.

图 6 催化剂循环实验

Fig. 6 The reuse of catalyst

3 结论

本文设计合成了一种高活性的 Cu-Co-OG-400 催化剂,可以在较温和的条件下,催化 HMF 的加氢醚化反应进行.进一步研究了反应的温度、时间、压力以及底物催化剂用量对产物分布的影响.在 130 °C,2 MPa H₂,反应 2 h,可以得到最高 85.9% 的 BMMF 收率.催化剂中的 Cu₂O、Co⁰ 物种提供了加氢活性位点,促进了 HMF 中醛基的加氢得到 BHMF,催化剂中无定型结构的 Co₃O₄ 物种提供了路易斯酸酸性位点,促进了 BHMF 的醚化到 BMMF.

参考文献(References)

[1] CHHEDA J N, HUBER G W, DUMESIC J A. Liquid-

phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46 (38): 7164-7183.

- [2] CORMA A, DE LA TORRE O, RENZM, et al. Production of high-quality diesel from biomass waste products[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 123 (10): 2423-2426.
- [3] STÖCKER M. Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47 (48): 9200-9211.
- [4] DENG L, ZHAO Y, LI J, et al. Conversion of levulinic acid and formic acid into γ -valerolactone over heterogeneous catalysts[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3 (10): 1172-1175.
- [5] OLCAY H, SUBRAHMANYAM A V, XINGR, et al. Production of renewable petroleum refinery diesel and jet fuel feedstocks from hemicellulose sugar streams[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(1): 205-216.
- [6] LI H, SARAVANAMURUGAN S, YANG S, et al. Direct transformation of carbohydrates to the biofuel 5-ethoxymethylfurfural by solid acid catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18: 726-734.
- [7] YI G S, TEONG S P, LI X K, et al. Purification of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural and its catalytic conversion to 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7: 2131-2137.
- [8] OHYAMA J, KANAO R, ESAKI A, et al. Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to a cyclopentanone derivative by ring rearrangement over supported Au nanoparticles [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 5633-5636.
- [9] SUTTON A D, WALDIE F D, WU R, et al. The hydrodeoxygenation of bioderived furans into alkanes [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5: 428-432.
- [10] ARIAS K S, CLIMENT M J, CORMA A, et al. Biomass-derived chemicals: Synthesis of biodegradable surfactant ether molecules from hydroxymethylfurfural [J]. *ChemSusChem*, 2014, 7: 210-220.
- [11] MASCAL M, NIKITIN E B. Direct, high-yield conversion of cellulose into biofuel[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47: 7924-7926.
- [12] 梁文渊. 合成 2,5-呋喃二甲醇二甲醚:一种潜在的柴油中十六烷值改性剂[D]. 青岛:青岛科技大学, 2013.
- [13] ZANETTI J E. ALPHA FURFURYL ETHERS. I [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1927, 49: 1065-1067.

- [14] MORALES G, PANIAGUA M, MELERO J A, et al. Efficient production of 5-ethoxymethylfurfural from fructose by sulfonic mesostructured silica using DMSO as co-solvent [J]. *Catalysis Today*, 2017, 279: 305-316.
- [15] STENGER-SMITH J D, BALDWIN L, CHAFIN A, et al. Synthesis and Characterization of *bis* (Tetrahydrofurfuryl) Ether [J]. *ChemistryOpen*, 2016, 5: 297-300.
- [16] IWANAMI K, YANO K, ORIYAMA T. Iron(III) chloride-catalyzed reductive etherification of carbonyl compounds with alcohols [J]. *Chemistry Letters*, 2007, 36: 38-39.
- [17] DOYLE M P, DEBRUYN D J, KOOISTRA D A. Silane reductions in acidic media. I. Reduction of aldehydes and ketones in alcoholic acidic media. General synthesis of ethers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1972, 94: 3659-3661.
- [18] ZHAO C F, SOJDAK C A, MYINT W, et al. Reductive etherification via anion-binding catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 10224-10227.
- [19] BALAKRISHNAN M, SACIA E R, BELL A T. Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl) furfural; 5-(alkoxymethyl) furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14: 1626-1634.
- [20] LI H, FANG Z, SMITH R L JR, et al. Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 55: 98-194.
- [21] JAE J, MAHMOUD E, LOBO R F, et al. Cascade of liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and etherification of 5-hydroxymethylfurfural to potential biodiesel components over Lewis acid zeolites [J]. *ChemCatChem*, 2014, 6: 508-513.
- [22] LEWIS J D, DE VYVER S V, CRISCI A J, et al. A continuous flow strategy for the coupled transfer hydrogenation and etherification of 5-(hydroxymethyl) furfural using Lewis acid zeolites[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7: 2255-2265.
- [23] LI X L, DENG J, SHI J, et al. Selective conversion of furfural to cyclopentanone or cyclopentanol using different preparation methods of Cu-Co catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17: 1038-1046.
- [24] LI X L, ZHANG K, CHEN S Y, et al. A cobalt catalyst for reductive etherification of 5-hydroxymethyl-furfural to 2, 5-bis (methoxymethyl) furan under mild conditions [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20: 1095-1105.
- [25] WU H, PANTALEO G, CARLO G D, et al. Co_3O_4 particles grown over nanocrystalline CeO_2 : Influence of precipitation agents and calcination temperature on the catalytic activity for methane oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5: 1888-1901.
- [26] ZHOU H C, SONG J L, FAN H L, et al. Cobalt catalysts: Very efficient for hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate to gamma-valerolactone under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16: 3870-3875.