

蔗渣水解液酸催化制备糠醛及其萃取分离

何孜孜, 李军荣, 李芳彬, 何北海, 钱丽颖*

(华南理工大学 轻工科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 首先, 蔗渣在高温下通过酸性水解制备了水解液和水解渣; 然后, 水解液经深度酸解制备了糠醛, 并以有机溶剂萃取分离了水相中的糠醛; 水解渣经硫酸盐蒸煮制备了浆料纤维。采用 FTIR、XRD、SEM、TG 对蔗渣及水解渣进行了表征, 利用 UV-Vis 吸收光谱对水解液中的木糖及深度酸解液中的糠醛进行了定量检测。对蔗渣预水解条件、糠醛的有机溶剂萃取条件进行了考察。结果表明, 在反应温度 160 °C、液固比 (mL : g) 为 6 : 1、浓硫酸用量为 0.176% (以绝干蔗渣质量计, 下同) 的条件下, 预水解反应 3 h 后, 水解液中木糖质量浓度最高 (41.72 g/L); 水解液在 170 °C 下深度酸解 90 min, 深度酸解液中糠醛质量浓度最高可达 15.91 g/L, 糠醛收率最高为 59.60%。以 V(1,2-二氯乙烷) : V(正丁醇) = 9 : 1 的混合溶剂萃取深度酸解液中糠醛 (有机相与水相体积比为 2 : 1), 糠醛分配系数最高为 7.62, 糠醛的萃取率可达 93.53%。浆料中 α -纤维素质量分数高达 93.41%, 纤维长径比为 29.9, 细小纤维占比 34.7%。

关键词: 蔗渣; 糠醛; 预水解; 深度酸解; 有机溶剂萃取; 催化与分离提纯技术

中图分类号: TQ203.2; TQ028.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 05-1067-09

Acid-catalyzed preparation of furfural from bagasse pre-hydrolysate and its extractive separation

HE Zizi, LI Junrong, LI Fangbin, HE Beihai, QIAN Liying*

(School of Light Industry and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Bagasse hydrolytic liquid and residue were obtained through high temperature acid hydrolysis. Furfural was then prepared from deep acidolysis of bagasse hydrolytic liquid, and purified by organic solvent extraction, while pulp fiber was synthesized *via* sulfate cooking of bagasse hydrolytic residue. Bagasse and its hydrolysis residue were characterized by FTIR, XRD, SEM and TG. Xylose in hydrolysis solution and furfural in deep acid solution were quantitatively analyzed by UV-Vis absorption spectrum. The pre-hydrolysis conditions of bagasse and the organic solvent extraction conditions for furfural were investigated. The results showed that under the conditions of 160 °C, liquid-solid ratio (mL : g) 6 : 1, concentrated sulfuric acid 0.176% (based on the mass of bagasse, the same below), the mass concentration of xylose (41.72 g/L) in the hydrolysate reached the highest after 3 h of prehydrolysis reaction. The furfural mass concentration in the hydrolysate was up to 15.91 g/L and the furfural yield was up to 59.60% after deep acidolysis at 170 °C for 90 min. When the furfural in deep acid solution was extracted by mixed solvent of V(1,2-dichloroethane) : V(*n*-butanol)=9 : 1 (the volume ratio of organic phase to aqueous phase was 2 : 1), the partition coefficient of furfural was up to 7.62, and the extraction rate of furfural was up to 93.53%. α -Cellulose mass fraction in pulp was as high as 93.41%, and the length to diameter ratio of fiber was 29.9, and fine fibers accounted for 34.7%.

Key words: bagasse; furfural; pre-hydrolysis; deep acidolysis; organic solvent extraction; catalysis and separation technology

收稿日期: 2023-12-11; 定用日期: 2024-01-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231062

基金项目: 广东省重点领域研发计划“新能源”专项资助项目(2020B0101070001); 生物源纤维制造技术国家重点实验室开放课题(SKL202206)

作者简介: 何孜孜(1999—), 女, 硕士生, E-mail: 1930715284@qq.com. 联系人: 钱丽颖(1976—), 女, 副教授, E-mail: lyqian@scut.edu.cn.

糠醛，又名 2-呋喃甲醛，结构中含有醛基和共轭双键，可以进行多种化学反应（如酯化、聚合等）而合成众多有机物和制备高分子材料，广泛用于塑料、制药和农用化学品等行业^[1]，是重要的生物基化学品之一^[2-3]。糠醛主要来源于半纤维素，可以从木糖、阿拉伯糖含量丰富的木质纤维生物质中制备^[4]。蔗渣是新鲜甘蔗榨糖后的剩余物，富含半纤维素，是一种极具利用价值的生物质资源。中国华南地区盛产甘蔗，蔗渣大部分作为燃料用于产热，少部分以原料形式被工业二次利用（如制浆造纸、燃料乙醇等行业）^[5-7]，但附加值较低。因此，利用蔗渣制备糠醛是蔗渣高附加值利用的有效途径之一。

糠醛的制备方式主要为一步法和两步法^[8]，两种方法的主要区别在于，一步法以蔗渣为原料，在酸和水蒸气作用下直接制备糠醛；两步法则首先将蔗渣水解得到半纤维素糖液，再将糖液进一步转化为糠醛。YAZDIZADEH 等^[9]在研究一步法时发现， H_2SO_4 与 NaHSO_4 共催化体系的效果优于 NaCl 与 H_2SO_4 共催化体系或单独 H_2SO_4 催化体系。WANG 等^[10]以蔗渣为原料，以 $\text{Sn-MMT}/\text{SO}_4^{2-}$ （MMT 为蒙脱土）固体酸为催化剂，在双相水热体系中 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2.4 h ，经一步法制备糠醛，收率可达 88.1% 。虽然一步法制备糠醛的工艺操作简单，强化了半纤维素到糠醛的产出效率，但也存在较多问题，例如：一步法没有考虑蔗渣中木质素和纤维素的利用，通常只有效转化半纤维素，导致糠醛渣焦化严重而难以进一步利用^[11]；虽然加入固体酸后的催化效果有所提升^[12]，但固体酸与水解渣难以分离再回收^[13-14]。两步法制备过程较为复杂，但对生物质组分的利用更充分，是更适合利用蔗渣中半纤维素的一种方法。由于蔗渣中富含纤维素（质量分数为 $42\%\sim 50\%$ ）与半纤维素（质量分数为 $25\%\sim 30\%$ ），两步法制备糠醛能最大限度地转化半纤维素，同时为后续预水解渣中的木质素或纤维素的脱除或利用提供了便利，生物质水解后的残渣可进一步分离出纤维素和木质素进行高附加值利用，具有更好的综合利用和环保优势。无论一步法还是两步法，从成本及效率等综合考虑，现有工艺的催化剂主要以无机酸为主。

LIU 等^[15]通过两步法制备糠醛，以阔叶木片预水解液和质量分数 2% 的木糖溶液为原料，不额外添加催化剂，在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 3 h ，糠醛收率最高可达 73% 。DENG 等^[16]将玉米芯预水解得到的浓预水解液（木糖质量分数 5% ，其中添加 NaCl ）作为原料，以生物炭为固体酸催化剂，在二氯甲烷/水相体系中制备糠醛，在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 60 min ，糠醛选择性和收率分别为 83.0% 和 81.14% 。虽然添加固体酸^[17-18]或盐类^[19-21]等物质对于糠醛收率的提升有一定

效果，但考虑到经济成本以及废水处理问题，直接使用酸性的预水解液制备糠醛更有利于产业化。

研究表明，在反应体系中添加有机溶剂能有效提高糠醛收率，减少副反应发生^[16,22-23]。常用于萃取分离糠醛的有机溶剂有二氯甲烷、正丁醇、乙酸乙酯、1,2-二氯乙烷、甲苯等^[24]，这些溶剂由于具有较好萃取糠醛的能力，除了可以添加到反应过程作为溶剂，也可以从反应后的溶液中萃取糠醛。

在实际应用中，从糠醛溶液中提纯糠醛通常有两种方法：糠醛溶液精馏与有机溶剂萃取分馏。SUYUDITOMO 等^[25]比较了糠醛溶液精馏与甲苯萃取两种方法得到的糠醛纯度与经济效益，认为从长期来看，有机溶剂萃取纯化糠醛的方法更加有效且有益。目前，大多数研究的反应体系中使用单一有机溶剂，虽然可以获得较好的萃取结果，但难以兼顾沸点和萃取糠醛能力等多种优势。在混合有机溶剂体系中，汉森三维溶度参数会根据多种有机溶剂的混合比例不同而产生变化，从而在各维度溶度参数上靠近目标成分溶度参数，增大对糠醛的溶解率。

本文拟以蔗渣为原料，采用不同条件预水解处理，最大限度地获取其中的半纤维素以得到高含量的浓木糖水解液，并保留绝大部分纤维素及木质素，再将水解液经过深度酸解制备糠醛。通过调整混合有机溶剂的三维溶度参数，改善溶剂萃取能力，对糠醛进行分离。此外，测定蔗渣预水解后水解渣的组分含量，并对水解渣进行了硫酸盐蒸煮，以得到良好的纤维浆料和木质素产品。以期为蔗渣两步法制备糠醛和全组分提纯分离提供理论依据，为蔗渣的综合利用提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

蔗渣由广西省来宾市某制糖厂提供，已做过除髓处理，并于实验前使用自来水洗净，放置 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥至恒重，得到绝干蔗渣，封存备用。

D-木糖、葡萄糖、阿拉伯糖、糠醛、间苯三酚、二氯甲烷、乙酸、1,2-二氯乙烷、正丁醇、乙酸乙酯，分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司；浓硫酸（质量分数 98% ）、无水乙醇，分析纯，广州化学试剂厂。

YZQR-500 型 Quick-Lab 反应釜，上海岩征实验仪器有限公司；HK-IMT-ZZ01 型电热旋转蒸煮锅，东莞市英耐特森精密仪器有限公司；UV-1900 型紫外-可见分光光度计，日本 Shimadzu 公司；Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪（FTIR），美国 Thermo Fisher Scientific 公司；SU5000 型场发射扫描电子显

显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; D8 AVDENG 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; TG209 F1Tarsus 型热重分析仪, 德国 Netzsch 公司; Agilent 1260 型高效液相色谱仪, 美国 Agilent 公司; Morfi Compact 型纤维分析仪, 法国 Techpap 公司。

1.2 方法

1.2.1 蔗渣的预水解

称取绝干蔗渣 25 g, 按液固比 (mL : g) 6 : 1 加去离子水混合, 添加不同量浓硫酸, 在电热旋转蒸煮锅中进行预水解, 水解温度为 140~160 °C, 水解时间为 3 h。水解完成后, 将反应体系直接过滤, 收集不同蒸煮条件下得到的水解渣及水解液。将水解渣用清水洗净后在 105 °C 的烘箱中干燥至恒重, 得到绝干水解渣, 封存备用, 并根据公式 (1) 计算水解渣得率。

$$\text{水解渣得率}/\% = m_2/m_1 \times 100 \quad (1)$$

式中: m_1 、 m_2 分别为蔗渣、水解渣的质量, g。

在上述条件下, 水解温度为 140 °C 时考察浓硫酸添加量 (浓硫酸质量占绝干蔗渣质量的百分数, 下同) 对水解液中木糖质量浓度的影响。

根据美国可再生能源实验室 (NREL) 分析方法^[26]测定蔗渣及水解渣的化学成分。取 0.3 g 绝干样品, 加入 3 mL 硫酸 (质量分数为 72%), 30 °C 下溶解 1 h。将溶解样品转移至耐压瓶中, 并加入 84 mL 去离子水, 放入 121 °C 高压灭菌锅中保温 1 h 进行充分水解。待反应结束后, 用 G3 漏斗将滤液与固体过滤分离, 通过高效液相色谱仪测定滤液中葡萄糖与木糖的质量浓度 (峰面积归一化法), 转换成样品中纤维素和半纤维素含量 [即葡萄糖与木糖的质量浓度 (g/L) × 溶液总体积 (0.087 L) × 纤维素 (0.90) 与半纤维素 (0.88) 的转化系数/样品的绝干质量 (0.3 g) × 100, %]。用去离子水将 G3 漏斗中的固体残留物洗至中性并烘干, 即酸不溶木素, 并用紫外-可见分光光度计测定滤液在 205 nm 处的吸光度得到酸溶木素含量, 两者之和为木质素含量。采用公式 (2)~(4) 计算预水解后水解渣中纤维素保留率、半纤维素脱除率、木质素脱除率。

$$\text{纤维素保留率}/\% = m_{c2}/m_{c1} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{半纤维素脱除率}/\% = (m_{hc1} - m_{hc2})/m_{hc1} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{木质素脱除率}/\% = (m_{L1} - m_{L2})/m_{L1} \times 100 \quad (4)$$

式中: m_{c1} 、 m_{hc1} 、 m_{L1} 分别为蔗渣中纤维素、半纤维素、木质素的质量, g; m_{c2} 、 m_{hc2} 、 m_{L2} 分别为水解渣中纤维素、半纤维素、木质素的质量, g。

采用间苯三酚显色法测定预水解液中木糖的质量浓度。首先, 配制质量浓度为 12.5 g/L 的标准木糖溶液, 然后分别将 0.1~1.0 mL (梯度为 0.1 mL) 的

木糖标准溶液加入到比色管 (容量为 25 mL) 中, 显色反应定容后, 以上溶液的质量浓度为 50~500 $\mu\text{g/mL}$, 梯度为 50 $\mu\text{g/mL}$ 。以木糖质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制吸光度与木糖质量浓度之间的标准曲线, 并拟合得到标准曲线方程为: $y=0.0008x-0.0378$ ($R^2=0.99749$)。使用紫外-可见分光光度计测定水解液在 553 nm 处的吸光度, 再根据标准曲线方程得到预水解液中木糖的质量浓度。

1.2.2 水解液深度酸解制备糠醛

将水解液加入到反应釜中, 进行深度水解反应, 反应条件为: 反应温度 170 °C、反应时间 90 min、转速 200 r/min。反应结束降至常温后, 打开仪器, 将糠醛溶液移至 250 mL 量筒中测定溶液体积, 再用容器收集并密封避光保存。采用公式 (5)~(7) 计算糠醛收率、木糖转化率和糠醛选择性。

$$\text{糠醛收率}/\% = n_{F2}/n_{X1} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{木糖转化率}/\% = (n_{X1} - n_{X2})/n_{X1} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{糠醛选择性}/\% = n_{F2}/(n_{X1} - n_{X2}) \times 100 \quad (7)$$

式中: n_{X1} 为水解液中木糖的物质的量, mol; n_{X2} 、 n_{F2} 为酸解液中的木糖、糠醛的物质的量, mol。

配制不同质量浓度 (1~10 $\mu\text{g/mL}$) 的糠醛标准溶液, 质量浓度梯度为 1 $\mu\text{g/mL}$, 使用紫外-可见分光光度计测定糠醛溶液在 276 nm 处的吸光度, 绘制吸光度 (y) 与糠醛质量浓度 (x) 之间的关系曲线, 并拟合得到标准曲线方程: $y=0.1561x-0.0093$ ($R^2=0.99973$)。使用紫外-可见分光光度计测定深度水解反应后酸解液在 276 nm 处的吸光度, 根据吸光度得到酸解液中糠醛的质量浓度。

1.2.3 酸解液中糠醛的萃取

糠醛的沸点为 161.7 °C, 其与热水互溶, 工业上主要以水蒸气蒸馏的方式进行纯化, 该过程能耗较高。利用有机溶剂萃取的方式提纯糠醛, 可以减少能耗, 降低成本。以溶度参数相近原则, 选择二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、正丁醇、乙酸乙酯 4 种常见有机溶剂进行糠醛萃取。按照三维溶度参数均相似的原则, 选取与糠醛溶度参数最为接近的溶剂比例。

以二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、正丁醇、乙酸乙酯的单一溶剂或混合溶剂对糠醛溶液进行萃取, 分别以 2 : 1、1 : 1、1 : 2 3 种体积比 (即有机相与水相体积比) 将溶剂与糠醛溶液进行混合, 在常温下搅拌 30 min, 转速 500 r/min, 静置 5 h。分离有机相与水相, 记录有机相与水相的体积, 按 1.2.2 节方法测定有机相和水相中糠醛的质量浓度。根据公式 (8)、(9) 计算萃取后有机相与水相中糠醛的分配系数和萃取率。

$$\text{糠醛分配系数} = \rho_{\text{有机相}}/\rho_{\text{水相}} \quad (8)$$

$$\text{糠醛萃取率}/\% =$$

$$\rho_{\text{有机相}} \cdot V_{\text{有机相}} / (\rho_{\text{有机相}} \cdot V_{\text{有机相}} + \rho_{\text{水相}} \cdot V_{\text{水相}}) \times 100 \quad (9)$$

式中： $\rho_{\text{有机相}}$ 、 $\rho_{\text{水相}}$ 分别为有机相和水相中的糠醛质量浓度，g/L； $V_{\text{有机相}}$ 、 $V_{\text{水相}}$ 分别为有机相和水相的体积，L。

1.3 水解渣制备浆料纤维

水解渣经硫酸盐蒸煮制备了浆料纤维。取绝干水解渣 25 g，添加 NaOH（占绝干水解渣质量的 15%）和 Na_2S （占绝干水解渣质量的 30%），按照液固比（mL : g）4 : 1 加入去离子水，于 150 °C 保温蒸煮 3.5 h，降至室温，将反应体系过滤，保留过滤后的固体物质并用自来水冲洗至中性，即为硫酸盐蒸煮浆料。按照 TAPPI T203 om-09 标准测定浆料中 α -纤维素含量；依据 TAPPI T230 om-08 标准测定纸浆的聚合度；利用纤维分析仪测定浆料的纤维性能，为莱赛尔溶解浆的制备提供理论基础。

1.4 结构表征与性能测试

FTIR：采用溴化钾压片法对蔗渣原料及 160 °C 预水解后水解渣进行 FTIR 测试，波数范围 4000~500 cm^{-1} 。XRD：扫描速率 12 ($^{\circ}$)/min，步长 0.013 $^{\circ}$ ，扫描范围 5 $^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$ 。SEM：工作电压 5.0 kV。TG 测试：升温速率 10 °C/min，温度范围为 30~800 °C，氮气氛围。

2 结果与讨论

2.1 蔗渣预水解结果分析

2.1.1 预水解前后蔗渣及水解液组分变化

表 1 为预水解过程中浓硫酸添加量对水解液中木糖质量浓度的影响。

表 1 浓硫酸添加量对水解液中木糖质量浓度的影响
Table 1 Effect of additive amount of sulfuric acid on mass concentration of xylose in hydrolysate

浓硫酸添加量/%	水解液中木糖质量浓度/(g/L)
0	26.49
0.088	27.61
0.176	29.96
0.264	29.15

从表 1 可以看出，随着浓硫酸添加量逐渐升高，水解液中木糖质量浓度先升高后下降，这是因为，添加适量浓硫酸有利于半纤维素的键断裂水解，而过多浓硫酸会导致水解液中的糖发生副反应生成糠醛、甲酸等物质^[27]，引起木糖质量浓度的下降。当浓硫酸添加量为 0.176% 时，水解液中的木糖质量浓度最高，为 29.96 g/L，因此，后续预水解浓硫酸添加量为 0.176%。

表 2 为预水解条件对水解渣得率及组分质量分数的影响。

表 2 预水解前后蔗渣主要组分质量分数的变化
Table 2 Mass fraction changes of major components in bagasse fiber before and after pre-hydrolysis

预水解条件		水解渣得率/%	水解渣各成分质量分数/%		
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	浓硫酸添加量/%		纤维素	半纤维素	木质素
—	—	—	42.43*	25.74*	21.19*
140	0	75.6	59.31	14.89	22.33
	0.176	71.2	62.45	13.04	23.33
150	0	72.4	63.81	11.76	23.00
	0.176	70.0	62.64	6.32	24.00
160	0	66.1	65.77	5.49	24.33
	0.176	65.2	65.25	3.75	27.00

注：*为蔗渣中的各成分质量分数；“—”代表未预水解。

从表 2 可以看出，在水解温度为 140~160 °C 条件下，无论预水解过程是否添加浓硫酸，水解渣的得率及水解渣中半纤维素质量分数都随着温度的升高而逐渐下降，但二者的变化程度有所不同。160 °C 时，添加与不添加浓硫酸的水解渣得率与 150 °C 时相比下降了 7% 和 9%，这是因为，随着水解过程中温度的升高，体系中酸度增加，导致了半纤维素降解速率加快、脱除量增加；同时部分纤维素、木质素发生降解^[27]。在相同温度下，添加浓硫酸后水解渣的得率和半纤维素质量分数比不添加浓硫酸时有不同程度的降低，说明预水解过程中浓硫酸的添加对半纤维素的脱除有促进作用。水解温度 150 °C 时，添加浓硫酸比不添加浓硫酸时半纤维素质量分数下降幅度最大，达 46%。

按 1.2.1 节条件添加和不添加浓硫酸预水解后，水解渣中纤维素保留率、半纤维素和木质素脱除率的变化以及水解液中的木糖质量浓度变化，结果见图 1。

从图 1a、b 可以看出，在设定的预水解温度和浓硫酸添加量下，纤维素保留率均达到 90% 以上。随着预水解温度的升高，水解渣中纤维素保留率整体呈现下降趋势，这是由于高温下，纤维素的晶体结构与氢键遭到破坏，水分子更易进入纤维内部，促使部分纤维素的水解而引起纤维素保留率的下降^[28]。

160 °C 下，添加浓硫酸相比不添加浓硫酸的预水解渣中，半纤维素脱除率（90.5%）更高，这表明浓硫酸对预水解过程具有促进作用，适当的浓硫酸添加量有利于半纤维素脱除率的提高，而纤维素与木质素在酸性环境下也会发生不同程度的降解^[27]。

从图 1c 可以看出，预水解过程中，蔗渣中的半纤维素逐渐转化为木糖形成水解液，且随着水解温度的升高，水解液中木糖质量浓度呈现逐渐升高的趋势，这与表 2 中水解渣的半纤维素含量逐渐降低的规律相对应；从图 1c 还可以看出，温度相同时，

添加浓硫酸水解后的水解液中木糖质量浓度均高于不添加浓硫酸的水解液, 这是因为, 酸性环境会促进半纤维素的润胀作用, 加快半纤维素的水解, 提高半纤维素的脱除率, 促进其水解成木糖^[29]。

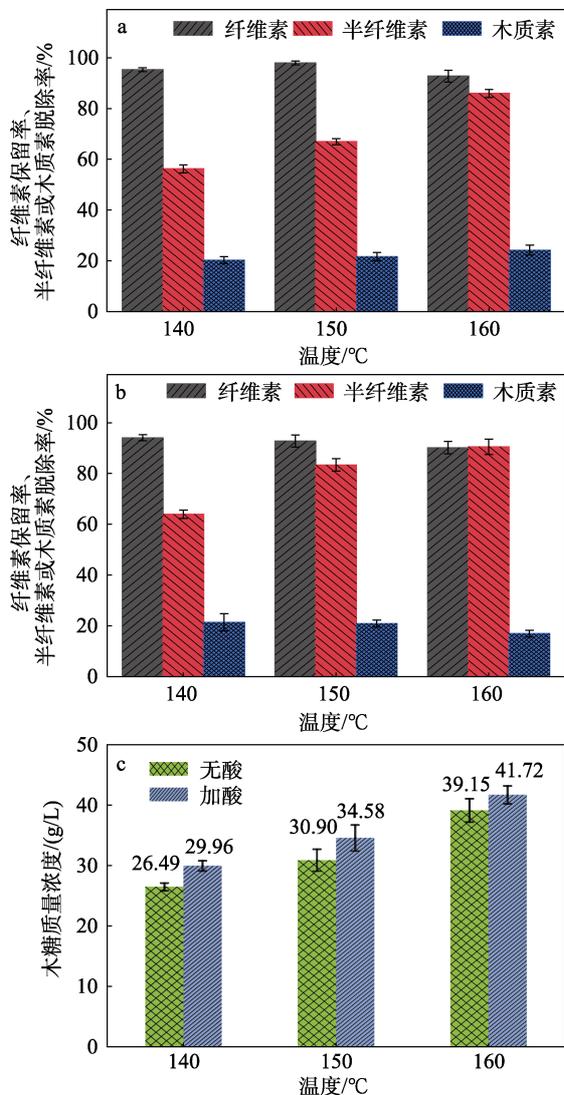


图 1 不添加 (a) 和添加 (b) 浓硫酸时, 温度对水解渣组分的影响; 不添加和添加浓硫酸时, 温度对水解液中木糖质量浓度的影响 (c)

Fig. 1 Effect of temperature on hydrolysis residue component without (a) and with concentrated sulfuric acid (b); Effect of temperature on xylose mass concentration in hydrolysate without and with concentrated sulfuric acid (c)

综上分析得到最佳预水解条件为: 水解温度 160 °C, 浓硫酸添加量为 0.176%, 在此条件下, 水解液中木糖质量浓度可达到 41.72 g/L。同时, 蔗渣半纤维素脱除率为 90.5%, 而纤维素保留率与木质素脱除率分别为 90.2% 和 16.9%。

2.1.2 表面形貌分析

图 2 为蔗渣和最佳预水解条件下水解渣的 SEM

图。蔗渣和水解渣的实物照片如图 3 所示。

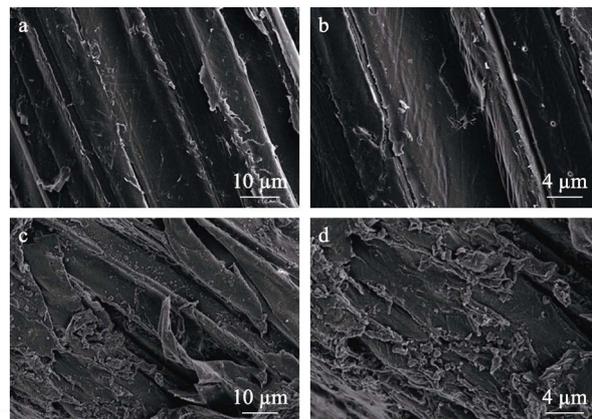


图 2 蔗渣 (a, b) 和水解渣 (c, d) 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of bagasse (a, b) and hydrolyzed residue (c, d)

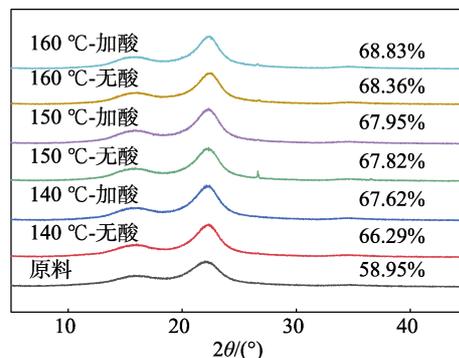


图 3 蔗渣和水解渣的实物图
Fig. 3 Images of bagasse and hydrolysis residue

从图 2 可以看出, 蔗渣的表面较平滑, 结构致密, 纤维形态完整呈束状 (图 2a、b); 水解渣纤维表面出现了一定程度的断裂与破损 (图 2c、d)。比较图 2b、d 可以看出, 水解渣的纤维结构受到明显破坏, 纤维表面出现裂纹并剥离出许多纤维碎片。如图 3 所示, 水解渣纤维形状完整, 保持良好, 可进行后续利用。

2.1.3 XRD 分析

图 4 为蔗渣和水解渣的 XRD 谱图。



图内百分数为相对结晶度

图 4 蔗渣和水解渣的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of bagasse and hydrolyzed residue

从图 4 可以看出, 蔗渣和水解渣在 $2\theta=16.4^\circ$ 、 22.5° 处都存在特征衍射峰。当纤维素晶面的主要衍射峰在 $2\theta=22^\circ\sim 23^\circ$ 时, 该晶面形式主要为纤维素 I 类型, 表明蔗渣和水解渣中纤维素的主要结晶形式为天然纤维素的 I 型结构, 水解前后纤维素结晶形态并未发生变化。蔗渣的相对结晶度 (58.95%) 较低, 不同条件下预水解后, 水解渣中纤维素的相对结晶度有不同程度的提高, 最高可达 68.83%。这是因为, 蔗渣中绝大部分半纤维素及少量木质素在高温及酸性条件下溶出, 从而导致水解渣中无定形区物质减少, 结晶态纤维素相对含量增加, 相对结晶度升高^[30-31]。

2.1.4 FTIR 分析

图 5 为蔗渣和水解渣的 FTIR 谱图。

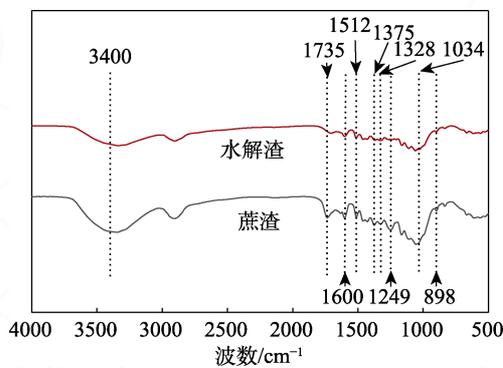


图 5 蔗渣和水解渣的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of bagasse and hydrolyzed residue

从图 5 可以看出, 3400 cm^{-1} 处吸收峰对应于木质素或碳水化合物 (纤维素或半纤维素) 中羟基的伸缩振动。 1735 、 1034 cm^{-1} 处峰来自碳水化合物中羰基或乙酰基相连的 $\text{C}=\text{O}$ 结构的伸缩振动, 主要代表木聚糖^[32-33]。经预水解后两处峰强度明显减弱, 说明在预水解过程中, 半纤维素的 $\text{C}=\text{O}$ 键断裂, 乙酰基脱离, 变成聚糖溶解到水溶液中^[34-35]; 1249 cm^{-1} 处带状峰来自半纤维素和木质素中 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动, 由于木质素在预水解过程中含量变化较小, 因此, 该特征峰的减弱主要源自半纤维素的大量脱离; 898 cm^{-1} 处吸收峰是碳水化合物中糖单元间 β -糖苷键伸缩振动形成的^[36-37]。对比蔗渣和水解渣, 峰强度未发生明显变化, 说明纤维素未发生严重降解, 这与图 1 中纤维素保留率高相对应。

2.1.5 TG 分析

图 6 为蔗渣和水解渣 (添加或不添加浓硫酸) 的 TG 测试结果。

从图 6 可以看出, $200\sim 400^\circ\text{C}$ 为蔗渣和水解渣快速热分解阶段, 其中半纤维素、纤维素以及木质素的热解温度范围分别为 $180\sim 370$ 、 $290\sim 400$ 和 $200\sim 580^\circ\text{C}$ ^[38], 当温度高于 400°C 后热分解趋于平

稳, 残余物质在此阶段缓慢降解^[39]。

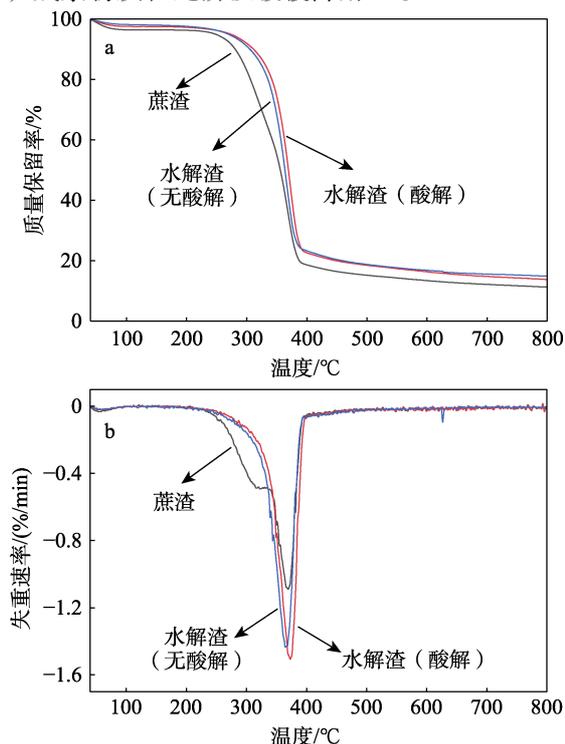


图 6 蔗渣和水解渣的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 6 TG (a) and DTG (b) curves of bagasse and hydrolyzed residue

蔗渣在 $225\sim 375^\circ\text{C}$ 内存在两个热失重峰: 位于 322.5°C 的第 1 个热失重峰是由蔗渣中半纤维素的降解而引起的; 位于 369.3°C 的第 2 个热失重峰是纤维素与部分木质素的降解而导致的。添加浓硫酸预水解的水解渣在 372.8°C 达到最大热失重速率, 其温度高于蔗渣的最大热失重速率所对应的温度 (369.3°C), 说明预水解脱除半纤维素后, 水解渣的热稳定性提高, 原因是半纤维素的无定形区及丰富的支链结构使蔗渣具有较低的热稳定性^[40]。

2.2 水解液深度酸解制备糠醛分析

图 7 为水解液中木糖质量浓度对木糖深度酸解制糠醛反应的影响。

从图 7 可以看出, 在 170°C 、 90 min 的深度酸解条件下, 木糖质量浓度为 41.72 g/L (稀释前) 的水解液与 30.10 g/L (稀释后) 的水解液相比较, 前者的深度酸解液中糠醛质量浓度更高 (15.91 和 8.64 g/L), 糠醛收率更高 (59.60% 和 44.85%)、选择性更高 (79.33% 和 56.16%), 只是木糖转化率略低 (75.13% 和 79.87%)。这可能是由于, 该 pH (约为 3) 下能给木糖脱水反应提供的活性位点 H^+ 有限^[41]。

综合来看, 将最佳预水解条件得到的水解液直接进行深度酸解制备糠醛, 在 170°C 、 90 min 的反应条件下, 酸解溶液中糠醛质量浓度达 15.91 g/L , 糠醛收率 59.60% 。

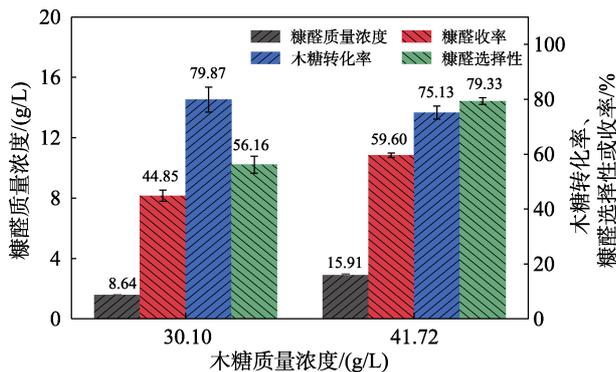


图 7 水解液中木糖的质量浓度对糠醛收率及选择性的影响

Fig. 7 Effect of mass concentration of xylose in hydrolysate on yield and selectivity of furfural

2.3 糠醛溶液萃取分离分析

表 3 为糠醛、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、正丁醇、乙酸乙酯的汉森三维溶度参数^[42]及其物性。图 8 为不同(单一或混合)有机溶剂萃取糠醛的结果。

一般而言,有机相与水相的体积比越大,对目

标物的萃取率越强,分配比也越高。从图 8a 可以看出,当有机溶剂与糠醛溶液以体积比 1 : 1 混合时,糠醛分配系数最高。这是因为,选取的 4 种有机溶剂与水有一定互溶性,有机相体积增加,混溶的水相也相应增加。其中,1,2-二氯乙烷与正丁醇混合溶剂的糠醛分配系数最高(7.62),这是因为,该组合三维溶度参数中的 ΔD 分量[18.69 (J/cm³)^{1/2}], ΔH 分量[5.26 (J/cm³)^{1/2}]与糠醛的相应分量[18.61 和 5.09 (J/cm³)^{1/2}]都十分接近,在萃取过程中能使更多的糠醛从水相转移到有机相中。正丁醇单一溶剂萃取糠醛分配系数仅为 2.97,这主要是因为正丁醇的 ΔP 分量[5.73 (J/cm³)^{1/2}]和 ΔH 分量[15.75 (J/cm³)^{1/2}]与糠醛相应分量[14.91 和 5.09 (J/cm³)^{1/2}]的差距过大。 ΔH 分量代表溶剂的氢键贡献值,相差过大则说明正丁醇与糠醛形成的氢键能力弱,溶解糠醛的能力差,因而其萃取能力较低。 $V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{正丁醇}) = 1 : 1$ 的混合溶剂与糠醛深度水解液难以分层,无法得到糠醛分配系数和萃取率数据。

表 3 有机试剂参数表

Table 3 Organic reagent parameter list

糠醛或溶剂	混合溶剂 体积之比	$\Delta D^{①}/(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	$\Delta P^{②}/(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	$\Delta H^{③}/(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	$\Delta^④/(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	水溶性	沸点/°C	密度/(g/cm ³)
糠醛	—	18.61	14.91	5.09	23.64	微溶	161.7	1.160
二氯甲烷	—	18.20	6.30	6.09	20.21	微溶	39.8	1.325
1,2-二氯乙烷	—	19.00	7.40	4.09	20.80	微溶	83.5	1.256
正丁醇	—	15.95	5.73	15.75	23.13	微溶	117.6	0.810
乙酸乙酯	—	15.79	5.30	7.20	18.14	微溶	76.6~77.5	0.902
二氯甲烷/1,2-二氯乙烷	1 : 1	18.61	6.85	5.09	20.51	—	—	—
二氯甲烷/正丁醇	1 : 1	17.08	6.01	10.92	21.68	—	—	—
1,2-二氯乙烷/正丁醇	9 : 1	18.69	7.24	5.26	21.03	—	—	—
1,2-二氯乙烷/乙酸乙酯	4 : 1	18.37	6.97	4.70	20.27	—	—	—
正丁醇/乙酸乙酯	1 : 1	15.87	5.50	11.47	20.64	—	—	—

①、②、③依次代表色散力、极性、氢键溶度参数分量;④代表溶度参数^[42-43];“—”代表无参考数据。

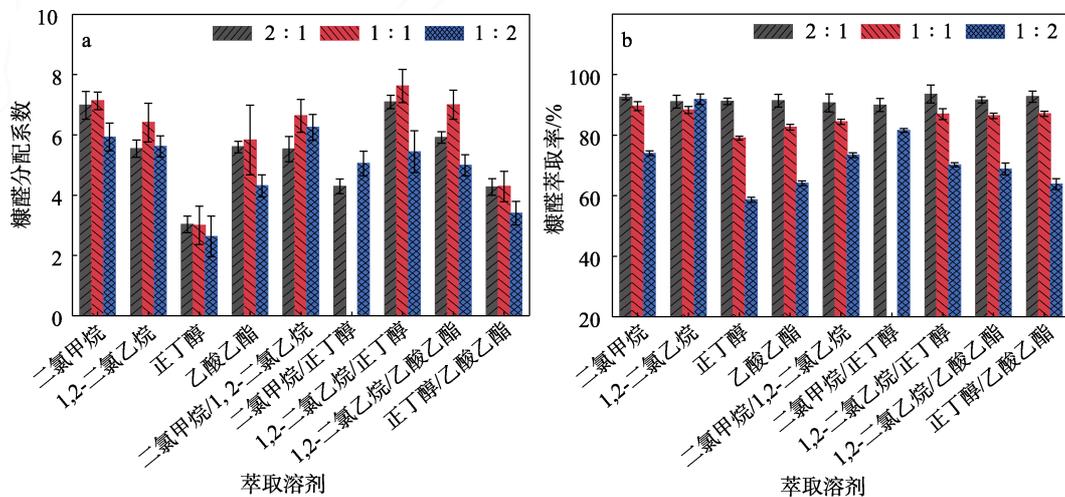


图 8 有机溶剂与糠醛溶液体积比对糠醛分配系数(a)和糠醛萃取率(b)的影响

Fig. 8 Effect of volume ratio of organic solvent to furfural solution on furfural partition coefficient (a) and furfural extraction rate (b) of furfural extraction

从图 8b 可以看出,有机溶剂与糠醛溶液的体积比越大,糠醛萃取率越高;当两者体积比为 2 : 1 时,各萃取剂下糠醛萃取率相近,介于 89% 和 94% 之间,糠醛分配系数较高的 $V(1,2\text{-二氯乙烷}) : V(\text{正丁醇}) = 9 : 1$ 的萃取率最高,达到 93.53%。当有机溶剂与糠醛溶液体积比为 1 : 2 时,其糠醛分配系数与萃取率都较低,这是因为,糠醛在水中有较大溶解度,较少的有机溶剂量很难将糠醛全部从水相转移到有机相中。

综上所述,采用 $V(1,2\text{-二氯乙烷}) : V(\text{正丁醇}) = 9 : 1$ 的混合溶剂萃取糠醛水溶液(有机相与水相体积比为 2 : 1),糠醛分配系数最高,为 7.62,糠醛的萃取率可达 93.53%。

2.4 水解渣硫酸盐蒸煮分析

水解渣硫酸盐蒸煮后的浆料收率 52.64%, α -纤维素质量分数 93.41%,木质素质量分数仅为 0.80%,表明此条件下蔗渣浆收率高,木质素脱除干净,与 ROCHA 等^[44]利用蒸汽爆破制备的蔗渣浆(浆料收率 41%,残余木质素质量分数 3.7%)相比,本文中的浆料整体性质更好。同时浆料聚合度达到 870,优于 YANG 等^[45]以硫酸盐法制备的玉米芯浆(聚合度为 735)。

浆料纤维形态分析显示,平均长度 0.603 mm,平均宽度 20.2 μm ,长径比 29.9,细小纤维占比 34.7%。表明浆料中细小纤维占比较大,纤维较短,易处理,可望用作溶解浆的制备原料。

3 结论

(1) 确定了蔗渣两步法制备糠醛的工艺:预水解反应温度 160 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 3 h,浓硫酸添加量 0.176%,水解液中木糖质量浓度最高可达 41.72 g/L,同时,半纤维素脱除率可达 90.5%;水解液在 170 $^{\circ}\text{C}$ 条件下深度酸解 90 min,糠醛收率最高 59.60%。

(2) 以 $V(1,2\text{-二氯乙烷}) : V(\text{正丁醇}) = 9 : 1$ 的混合溶剂萃取糠醛溶液(有机相与水相体积比为 2 : 1),糠醛分配系数最高为 7.62,糠醛的萃取率可达 93.53%。

(3) 蔗渣经过预水解去除半纤维素后进行硫酸盐蒸煮,浆料收率可达 52.64%,浆料中 α -纤维素质量分数高达 93.41%,木质素质量分数 0.80%;纤维长径比为 29.9,细小纤维占比 34.7%。

参考文献:

[1] MAMMAN A S, LEE J M, KIM Y C, *et al.* Furfural: Hemicellulose/xyloederived biochemical[J]. *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, 2008, 2(5): 438-454.
[2] 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): 539-554.
[3] WERP Y T, PETERSEN G. Top value added chemicals from biomass, volume 1. Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas[R]. National Renewable Energy Lab (NREL), 2004.
[4] MARISCAL R, MAIRELES-TORRES P, OJEDA M, *et al.* Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1144-1189.
[5] AMIN N K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith[J]. *Desalination*, 2008, 223(1/2/3): 152-161.
[6] ZHAO X B, WU R C, LIU D H. Production of pulp, ethanol and lignin from sugarcane bagasse by alkali-peracetic acid delignification[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(7): 2874-2882.
[7] EGGLESTON G. Sustainability of the sugar and sugar-Ethanol industries[M]. ACS Publications, 2010.
[8] PEREGO C, BIANCHI D. Biomass upgrading through acid-base catalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 161(3): 314-322.
[9] YAZDIZADEH M, JAFARI N M R, SAFEKORDI A. A new catalyst for the production of furfural from bagasse[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(61): 55778-55785.
[10] WANG X H, ZHANG C H, LIN Q X, *et al.* Solid acid-induced hydrothermal treatment of bagasse for production of furfural and levulinic acid by a two-step process[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 123: 118-127.
[11] ANTAL J M J, LEESOMBOON T, MOK W S, *et al.* Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose[J]. *Carbohydrate Research*, 1991, 217: 71-85.
[12] XIE W (谢伟), ZHUANG X L (庄绪丽), ZHAO Q (赵青), *et al.* Selective conversion of D-xylose to furfural promoted by carbon-based solid acid catalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(6): 992-997.
[13] LI H L, DENG A J, REN J L, *et al.* Catalytic hydrothermal pretreatment of corncob into xylose and furfural via solid acid catalyst[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 158: 313-320.
[14] ZHANG J H, LIN L, LIU S J. Efficient production of furan derivatives from a sugar mixture by catalytic process[J]. *Energy Fuels*, 2012, 26: 4560-4567.
[15] LIU L, CHANG H M, JAMEEL H, *et al.* Furfural production from biomass pretreatment hydrolysate using vapor-releasing reactor system[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 252: 165-171.
[16] DENG A J, LIN Q X, YAN Y H, *et al.* A feasible process for furfural production from the pre-hydrolysis liquor of corncob via biochar catalysts in a new biphasic system[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 754-760.
[17] JIA Q Q, TENG X N, YU S S, *et al.* Production of furfural from xylose and hemicelluloses using tin-loaded sulfonated diatomite as solid acid catalyst in biphasic system[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 6: 145-151.
[18] ZHANG T W, LI W Z, XU Z P, *et al.* Catalytic conversion of xylose and corn stalk into furfural over carbon solid acid catalyst in γ -valerolactone[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 209: 108-114.
[19] ENSLOW K R, BELL A T. SnCl_4 -catalyzed isomerization/dehydration of xylose and glucose to furanics in water[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(5): 2839-2847.
[20] WANG W J, REN J L, LI H L, *et al.* Direct transformation of xylan-type hemicelluloses to furfural via SnCl_4 catalysts in aqueous and biphasic systems[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 183: 188-194.
[21] YEMİŞ O, MAZZA G. Catalytic performances of various solid catalysts and metal halides for microwave-assisted hydrothermal conversion of xylose, xylan, and straw to furfural[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, 10(5): 1343-1353.
[22] CHOUDHARY V, SANDLER S I, VLACHOS D G. Conversion of xylose to furfural using Lewis and Brønsted acid catalysts in aqueous

- media[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(9): 2022-2028.
- [23] YANG Y, HU C W, ABU-OMAR M M. Synthesis of furfural from xylose, xylan, and biomass using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in biphasic media via xylose isomerization to xylulose[J]. ChemSusChem, 2012, 5(2): 405-410.
- [24] LUO Y P, LI Z, LI X L, *et al.* The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review[J]. Catalysis Today, 2019, 319: 14-24.
- [25] SUYUDITOMO G, KARIMAH I, HARAHAH A F P, *et al.* Techno-economic analysis of furfural purification process from hydrothermal hydrolysis products of oil palm empty fruit bunches using distillation and extraction methods[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 749: 012046.
- [26] SLUITER A, HAMES B, RUIZ R, *et al.* Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[J]. Laboratory Analytical Procedure, 2008, 1617(1): 1-16.
- [27] LUO Y D, LI Y, CAO L M, *et al.* High efficiency and clean separation of eucalyptus components by glycolic acid pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2021, 341: 125757.
- [28] SASAKI M, FANG Z, FUKUSHIMA Y, *et al.* Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39: 2883-2890.
- [29] WANG Y Y, CAO X F, ZHANG R C, *et al.* Evaluation of xylooligosaccharide production from residual hemicelluloses of dissolving pulp by acid and enzymatic hydrolysis[J]. RSC Advances, 2018, 8: 35211-35217.
- [30] QIU Z, AITA G M, WALKER M S. Effect of ionic liquid pretreatment on the chemical composition, structure and enzymatic hydrolysis of energy cane bagasse[J]. Bioresource Technology, 2012, 117: 251-256.
- [31] SONIA A, PRIYA DASAN K. Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibers obtained from *Hibiscus sabdariffa*[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 668-674.
- [32] JI W C, SHEN Z M, WEN Y J. A continuous hydrothermal saccharification approach of rape straw using dilute sulfuric acid[J]. BioEnergy Research, 2014, 7(4): 1392-1401.
- [33] BUJANG N, RODHI M N M, MUSA M, *et al.* Effect of dilute sulfuric acid hydrolysis of coconut dregs on chemical and thermal properties[J]. Procedia Engineering, 2013, 68: 372-378.
- [34] HSU T C, GUO G L, CHEN W H, *et al.* Effect of dilute acid pretreatment of rice straw on structural properties and enzymatic hydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(13): 4907-4913.
- [35] MOSIER N, WYMAN C, DALE B, *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(6): 673-686.
- [36] SEKKAL M, DINCQ V, LEGRAND P, *et al.* Investigation of the glycosidic linkages in several oligosaccharides using FT-IR and FT Raman spectroscopies[J]. Journal of Molecular Structure, 1995, 349: 349-352.
- [37] REN J L, SUN R C, LIU C F. Etherification of hemicelluloses from sugarcane bagasse[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(6): 3301-3308.
- [38] LONG Y F, RUAN L, LYU X Y, *et al.* TG-FTIR analysis of pyrolysis reduction by major biomass components[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(10): 1691-1697.
- [39] UBANDO A T, CHEN W H, ONG H C. Iron oxide reduction by graphite and torrefied biomass analyzed by TG-FTIR for mitigating CO_2 emissions[J]. Energy, 2019, 180: 968-977.
- [40] CAO S, AITA G M. Enzymatic hydrolysis and ethanol yields of combined surfactant and dilute ammonia treated sugarcane bagasse[J]. Bioresource Technology, 2013, 131: 357-364.
- [41] HUA D R, WU Y L, LIU Y F, *et al.* Preparation of furfural and reaction kinetics of xylose dehydration to furfural in high-temperature water[J]. Petroleum Science, 2015, 13(1): 167-172.
- [42] HANSEN C M. The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient[M]. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967.
- [43] HANSEN C M. Hansen solubility parameters: A user's handbook[M]. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [44] ROCHA G J M, ANDRADE L P, MARTÍN C, *et al.* Simultaneous obtaining of oxidized lignin and cellulosic pulp from steam-exploded sugarcane bagasse[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 147: 112227.
- [45] YANG G S, ZHOU Y, ZHANG H H, *et al.* Preparation and characterization of dissolving pulp and lyocell fibers from corncob[J]. Cellulose, 2023, 30(8): 4841-4853.

(上接第 1066 页)

- [15] WITZKE M E, ALMITHN A, CONRAD C L, *et al.* Mechanisms and active sites for C—O bond rupture within 2-methyltetrahydrofuran over Ni, Ni_{12}P_5 , and Ni_2P catalysts[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(8): 7141-7157.
- [16] KONG X, ZHU Y F, ZHENG H Y, *et al.* Ni nanoparticles inlaid nickel phyllosilicate as a metal-acid bifunctional catalyst for low-temperature hydrogenolysis reactions[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(10): 5914-5920.
- [17] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [18] RIPIN D H B, VETELINO M. 2-Methyltetrahydrofuran as an alternative to dichloromethane in 2-phase reactions[J]. Synlett, 2003, 2003(15): 2353-2353.
- [19] PEYROVI M H, ROSTAMIKIA T, PARSAFARD N. Competitive hydrogenation of benzene in reformat gasoline over Ni supported on SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, and Al_2O_3 catalysts: Influence of support nature[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(11): 11432-11439.
- [20] ASHOK J, KATHIRASER Y, ANG M L, *et al.* Ni and/or Ni-Cu alloys supported over SiO_2 catalysts synthesized via phyllosilicate structures for steam reforming of biomass tar reaction[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(9): 4398-4409.
- [21] YARIPOUR F, SHARIATINIA Z, SAHEBDELFAR S, *et al.* The effects of synthesis operation conditions on the properties of modified γ -alumina nanocatalysts in methanol dehydration to dimethyl ether using factorial experimental design[J]. Fuel, 2015, 139: 40-50.
- [22] LIU P, SUN L, JIA X, *et al.* Efficient one-pot conversion of furfural into 2-methyltetrahydrofuran using non-precious metal catalysts[J]. Molecular Catalysis, 2020, 490: 110951.
- [23] SUN K (孙凯), ZHANG X Y (张小雨), ZHANG L (张琳), *et al.* Influence of acid and alkaline silica sol on the performance of Cu/Zn/Al slurry catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2015, 43(10): 1221-1229.
- [24] ZHANG C X, YUE H R, HUANG Z Q, *et al.* Hydrogen production via steam reforming of ethanol on phyllosilicate-derived Ni/SiO₂: Enhanced metal-support interaction and catalytic stability[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(1): 161-173.
- [25] HE Q, LI P, FANG W G, *et al.* High-efficiency hydrogenation of methyl furoate to valuable methyl tetrahydrofuran-2-carboxylate over Ni-SiO₂ catalysts with high Ni content and dispersion[J]. Catalysis Letters, 2023, 153(2): 398-407.