

# 第八屆旺宏科學獎

## 成果報告書

參賽編號：SA8-194

作品名稱：可不可以不要那麼 **酸** ？

— 低酸水解木屑最佳化條件之探討

姓名：熊韋茜

關鍵字：纖維素、水解、臭氧

## 目 錄

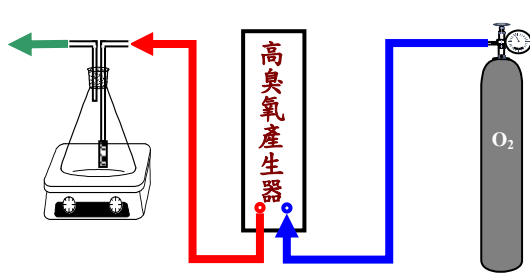
摘要.....	2
壹、研究動機.....	3
貳、研究目的.....	3
實驗架構.....	4
參、器材與藥品.....	5
肆、研究方法.....	6
伍、結果與討論.....	10
陸、結論.....	23
柒、未來展望.....	24
捌、參考資料.....	24
玖、圖片.....	25

## 摘要

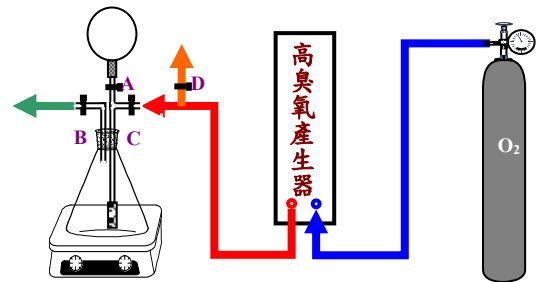
本研究提供臭氧及微波兩項水解方法，改善了傳統水解法上高耗能及高濃酸的缺點。另外，我們克服設備上的限制，運用家用微波爐及家用臭氧機進行水解反應。實驗結果顯示：

1. 傳統法在低酸、低溫下，不利於水解，但卻降低脫水碳化的問題
2. 臭氧法能夠在低酸(1N)、低溫(0°C)下達到最佳的水解量
3. 微波法也能在低酸(1N)、低能(P=3)下及短時間(8min)達到最佳的水解量。

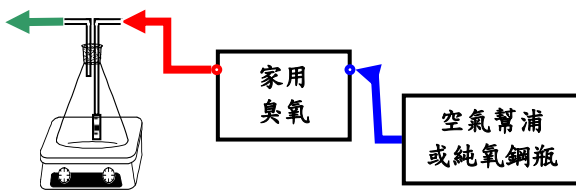
綜合臭氧及微波這兩種方法及傳統法的優點，嘗試合併不同水解法。我們成功找出低酸水解木屑的最佳程序：微波法→臭氧法→傳統法，其水解量比傳統法提升近 50%。



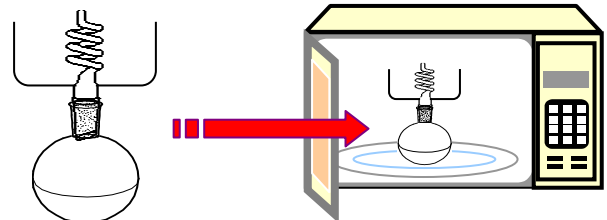
一般臭氧水解法



臭氧氣袋水解法



家用臭氧機水解法



微波水解法

# 可不可以不要那麼『酸』？

## 一、低酸水解木屑最佳化條件之探討

### 壹、研究動機：

近年來，由於人口的增加所伴隨而來的糧食危機與能源短缺問題接踵而生。所以，目前人類最重要的課題就是廢棄物的再生及運用。其中纖維素水解成葡萄糖的研究逐漸受到重視，各種水解法不斷地被發現：強酸強鹼高溫水解、氧化水解、細菌分解等方法，但大部分需要使用大量的化學藥劑和能源伴隨廢棄物處理等問題。若以微生物分解纖維素，其培養及保存較不易，且水解的時間過久，故我們積極尋找一個在低酸環境下，簡易、快速、安全、低污染及高效率的最佳化水解程序。

其中，降低硫酸的濃度和減少能源的浪費是，此次研究的兩大重點。搜集資料後，我們決定使用在低酸環境下也可進行水解反應的**高氧化臭氧水解法**，以及能量提供選擇性高的微波加熱水解法，希冀這兩個的水解方法可以達成我們目標。

課程相關性：高一基礎化學 4-1 生活中的能源；5-1 食品與化學<sup>(1)</sup>

### 貳、研究目的：

本研究首先將針對傳統的酸水解法，找出酸濃度最低、加熱溫度最低及時間最短期者。再比較臭氧水解法與傳統水解法差異，並嘗試運用家用臭氧產生器進行水解。再利用微波對分子的高選擇性和對木質素分解的優點，進行水解研究。最後，試著結合臭氧的高氧化及微波對分子選擇性等優點，找出一個最佳化的水解方法。

#### 一、DNS 總還原糖分析法之建立

#### 二、傳統酸加熱水解木屑

- (一) 探討不同硫酸濃度對水解木屑效率的影響
- (二) 探討不同溫度對水解木屑效率的影響

#### 三、臭氧水解木屑

- (一) 探討不同臭氧濃度對水解木屑效率的影響
- (二) 探討不同硫酸濃度對臭氧水解木屑效率的影響
- (三) 探討不同溫度對臭氧水解木屑效率的影響
- (四) 探討臭氧氣袋對水解木屑效率的影響
- (五) 探討家用臭氧機對水解木屑效率的影響

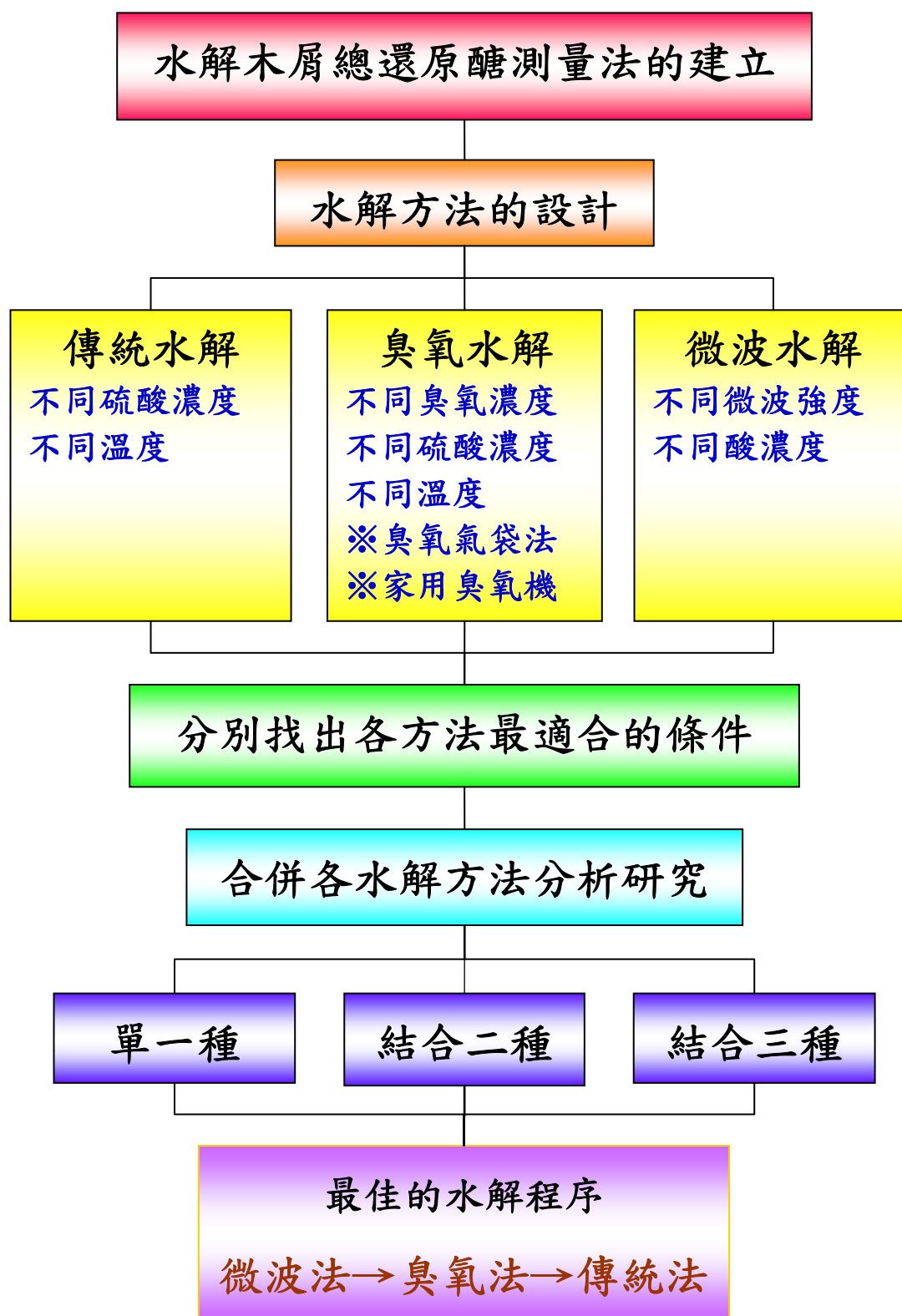
#### 四、微波水解木屑

- (一) 探討不同微波強度對水解木屑效率的影響
- (二) 探討不同硫酸濃度對微波水解木屑效率的影響

#### 五、合併水解木屑法分析研究

- (一) 探討微波法、臭氧法與傳統法互相結合對水解木屑效率的影響
- (二) 探討結合微波法、臭氧法與傳統法三方法對水解木屑效率的影響

## 實驗架構



## 參、器材及藥品：

### 一、儀器

圓底燒瓶、螺旋冷凝管、臭氧水解裝置(一般通氣式、氣袋式分別如下圖 1-a,b)、微波迴流裝置(如下圖 2)、加熱板、高(濃度)臭氧機、家用臭氧機、家用微波爐、分光光度計

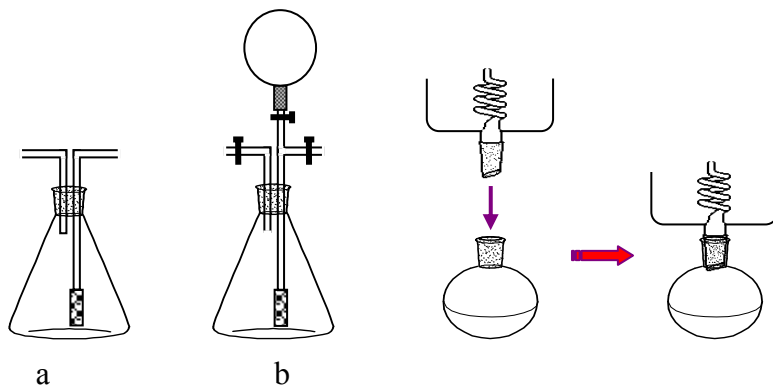


圖 1：臭氧水解裝置

圖 2：微波迴流裝置

註：錐形瓶需纏黑色膠帶，避免臭氧因照光分解

### 二、藥品

木屑(經稀酸清洗，80°C 乾燥後)、3,5-二硝基水楊酸 98%、酒石酸鉀鈉、KI、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、NaOH、矽油、氧氣鋼瓶、乾冰  $\text{CO}_{2(s)}$ 、

## 肆、研究方法：

### 一、DNS 總還原糖分析法之建立<sup>(2)</sup>

1. 配置 DNS 試劑 DNS 1 g、酒石酸鉀鈉 30 g 和 NaOH 1.6 g 稀釋至 100mL，置於棕色瓶。
2. 取 6 支試管分別加入標準濃度葡萄糖溶液(0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mM)2 ml 葡萄糖標準溶液及 2 ml DNS 試劑。
3. 100°C 恆溫水浴加熱 5 分鐘後，置冷水浴冷卻，加入 6 ml 蒸餾水，測 560 nm 波長之吸光值。

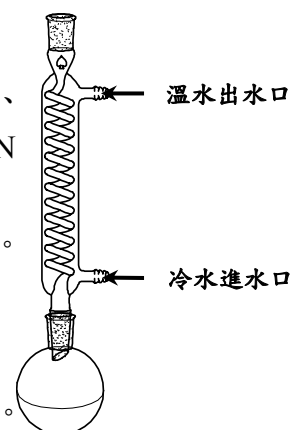
### 4. 製作檢量線

### 二、傳統法水解木屑

理由：為了瞭解傳統高濃硫酸高溫水解木屑纖維素的效果，及在低硫酸濃度時水解木屑缺點。此實驗我們除了改變酸濃度並進一步改變溫度確認對強酸水解效果的影響。實驗主要使用硫酸進行水解實驗，因為硫酸在目前工業上最常用於強酸水解，而且可以利用氫氧化鋇[Ba(OH)<sub>2</sub>]來中和水中的氫離子(H<sup>+</sup>)並將殘留的硫酸根離子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)沈澱。

#### (一) 探討不同硫酸之濃度對水解木屑效率的影響

1. 取 10.0 克的木屑和 5.0N 硫酸水溶液 400 mL 加入圓底燒瓶中。
2. 裝置如右圖，在 200°C 下加熱迴流，反應時間依次 10min、30 min、1、2、3、4、5hr 時抽取燒瓶中 4ml 的澄清溶液（每次取後加入 4ml 的 5N 硫酸水溶液）
3. 加入適量 NaOH 中和溶液後，取出澄清液，以 DNS 試劑檢測還原糖量。
4. 重複步驟 1~3，改變硫酸的濃度 4.0、3.0、2.0、1.0、0.1N。



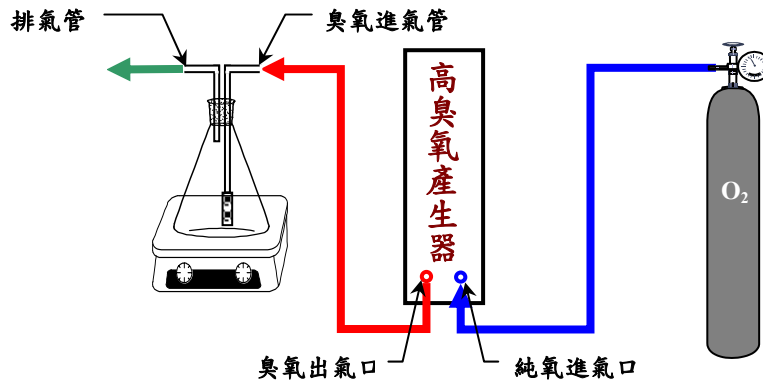
#### (二) 探討不同溫度對水解木屑效率的影響

改變加熱迴流的溫度 200.0、150.0、100.0°C，重複實驗（一）步驟 1~4。

### 三、臭氧水解木屑

理由：至今文獻報導<sup>(3)</sup>過多種高氧化水解方法，其中臭氧高氧化水解纖維素是我們最感興趣的。臭氧做為纖維素純化的漂白劑，也會使纖維素水解，且臭氧水解無加熱和廢棄物處理的問題，優於其他強酸和高氧化劑的處理，所以我們嘗試研究臭氧對纖維素水解的效果。再者，家用型臭氧機已被廣泛地運用在水族養殖殺菌、蔬果清洗去除農藥等。因此，我們藉由臭氧的高氧化力和無廢棄物處理等優點，進行一系列水解木屑的實驗。

### (一) 探討不同臭氧濃度對水解木屑效率的影響



1. 取 10.0 克木屑和 1.0N 硫酸水溶液 400 mL 加入 500 mL 錐形瓶。
2. 裝置如上圖，於 30.0°C 通入臭氧，依次反應 10min、30 min、1、2、3、4、5 時，抽取瓶中 4ml 的澄清溶液（每次取後加入 4ml 的 1.0N 硫酸水溶液）。
3. 加入適量 NaOH 中和溶液後，取出澄清液，以 DNS 試劑檢測還原醣量。
4. 重複步驟 1~3，改變臭氧的濃度(分為高、中、低三種濃度)

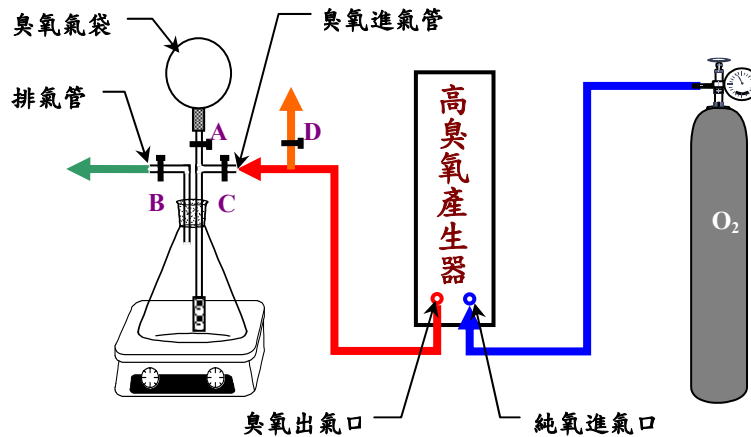
### (二) 探討不同硫酸濃度對臭氧水解木屑效率的影響

改變硫酸溶液的 pH=1、2、3、4、5，重複實驗（一）步驟 1~4

### (三) 探討不同溫度對臭氧水解木屑效率的影響

改變臭氧水解的溫度 30、20、0°C，重複實驗（一）步驟 1~3

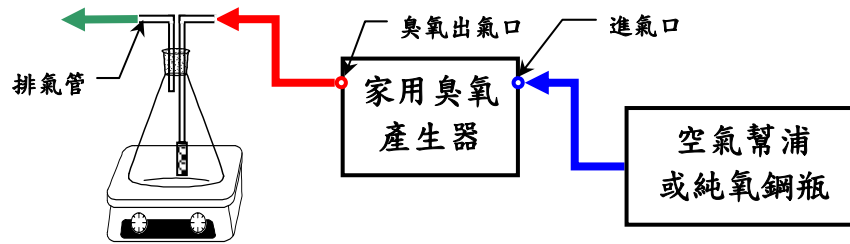
### (四) 探討臭氧氣袋對水解木屑效率的影響



1. 取 10.0 克木屑和 pH=1 硫酸水溶液 400 mL 加入 500 mL 錐形瓶。
2. 裝置如上圖，先關閉 A 閥，通入臭氧約 10 分鐘後，確定瓶內無空氣。關閉 B 閥、打開 A 閥，使氣體通入。待氣袋充滿臭氧，停止通入臭氧，關閉 C 閥，打開臭氧洩氣閥 D。此時氣袋內的臭氧，依勒沙特列原理將慢慢進入錐形瓶中
3. 依次反應 1、2、3、4、5、8、24hr 時抽取瓶中 4ml 的澄清溶液，每次取後加入相同體積的 pH=1 硫酸水溶液，重複步驟 2。
4. 加入適量 NaOH 中和溶液後，取出澄清液，以 DNS 試劑檢測還原醣量。



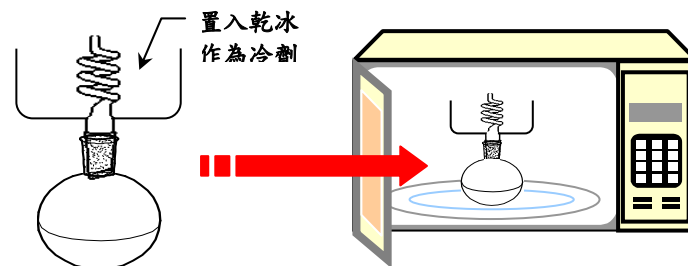
#### (五) 探討家用臭氧機對水解木屑效率的影響



改以家用臭氧產生器，分別以空氣及純氧為氣體來源，重複實驗（三）

#### 四、微波水解木屑

理由：考慮到低能量水解纖維素，若能利用微波對極性分子具有高度選擇性的優點，或許能夠提高水解效果。因此，我們設計一個可以在家用微波爐進行短暫水解的迴流裝置。如下圖：



\*註：冷凝管盡量保持乾燥，避免水分子吸收微波

##### (一) 探討不同微波強度對水解木屑效率的影響

1. 取 1.0 克木屑和 0.1N 之硫酸水溶液 40 mL 加入 100 mL 平底燒瓶。
2. 將乾冰<sup>(4)</sup> 填入微波迴流冷凝管，裝置如上圖，於微波強度(P=1)反應 1 分鐘抽取燒瓶中 4mL 的澄清溶液。
3. 加入適量 NaOH 中和溶液後，取出澄清液，以 DNS 試劑檢測還原醣量。
4. 重複步驟 1~3，改變微波時間 2、3、4、5、6、7、8 分鐘。
5. 重複步驟 1~4，改變微波強度 P=2、3、4、5、6、7、8。

##### (二) 探討不同硫酸濃度對微波水解木屑效率的影響

改變硫酸的濃度 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0N，重複實驗（一）步驟 1~5。

## 五、合併水解木屑法分析研究

理由：首先我們分析上面傳統法，臭氧法、微波法，為了達成本研究最重要的目標在低酸環境下，找出最佳化的水解程序。所以，我們嘗試結合各水解法的優點，找出最佳程序。

在 1N 硫酸環境下水解法最佳的實驗條件：

- (1)微波法：室溫下，P=3，加熱時間 8 分鐘
- (2)臭氧法：0°C 下，高臭氧濃度，通氣 5 小時
- (3)傳統法：200°C 下，加熱迴流 5 小時
- (4)臭氧氣袋法：室溫下，反應 24hrs
- (5)家用臭氧產生器：室溫下，以空氣為來源，反應 24hrs

### (一) 探討微波法、臭氧法與傳統法互相結合對水解木屑效率的影響

比較以下 A、B、C、D 結合之實驗

(註：考慮到傳統水解法能源的使用及脫水，因此將其放於後面步驟)

方法 \ 步驟	1 → 2	
	A	臭氧法
B	臭氧法	微波法
C	微波法	傳統法
D	微波法	臭氧法

### (二) 探討結合微波法、臭氧法與傳統法三種方法對水解木屑效率的影響

理由：根據實驗(一)的結果和文獻記載微波法可以水解大分子的纖維結晶和木質素<sup>(5)</sup>，所以將其放在第一個步驟。再者，臭氧法可水解大分子纖維素產生較小分子纖維素<sup>(6)</sup>，所以將其放在第二個步驟。最後，以傳統法在低酸時，不易脫水的優點，將已被分解小分子纖維素和的寡糖繼續水解成還原糖。

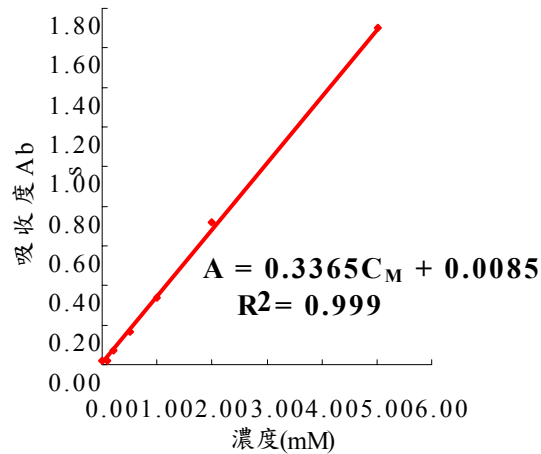
方法 \ 步驟	1 → 2 → 3		
	E	微波法	臭氧法
F	微波法	臭氧氣袋法	傳統法
G	微波法	家用臭氧機	傳統法

## 伍、結果與討論：

### 一、DNS 總還原糖分析法

[結果] 表一：DNS 檢測不同濃度葡萄糖之吸收度

濃度(mM)	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
吸收度(A)	0.019	0.023	0.072	0.168	0.341	0.720	1.678



圖一：葡萄糖之檢量線

### [討論]

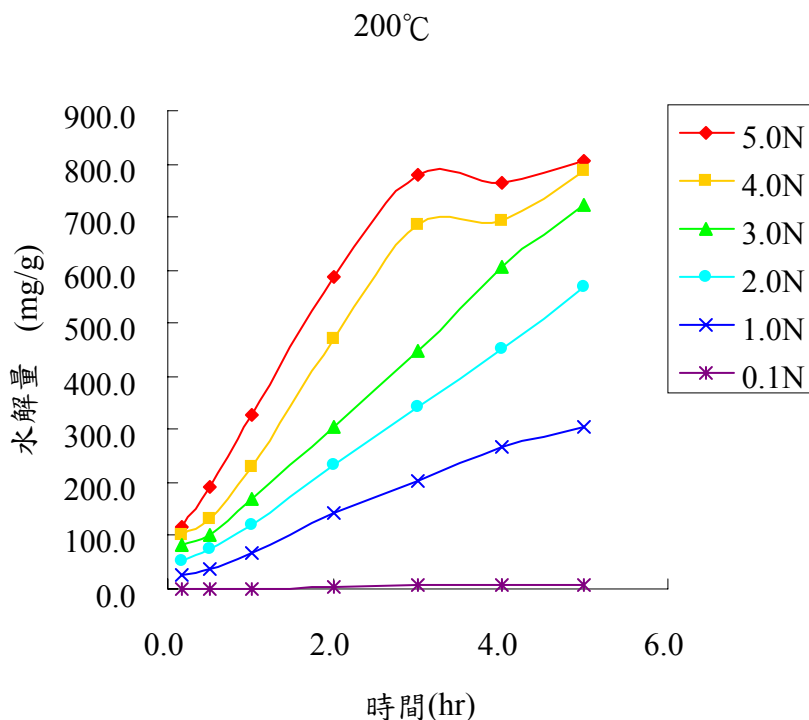
1. 利用檢量線，建立往後的測量
2. 計算方法：實驗結果以每公克木屑水解出還原糖量，單位(mg/g 之木屑)來表示之

吸光度	→ 換算 →	樣品濃度	→ 換算 →	水解糖量	→ 換算 →	水解效率
(Abs)	吸收度代入 校正曲線	× 樣品體積 × 分子量 (假設 180)		÷ 木屑重量		

## 二、傳統法水解木屑

### (一) 探討不同硫酸濃度對水解木屑效率的影響

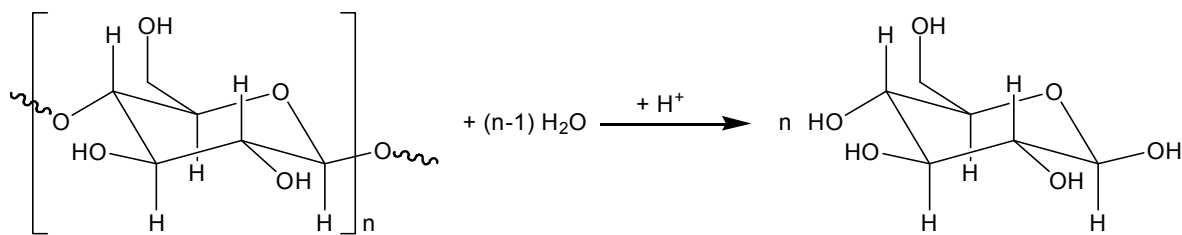
[結果]



圖二(一)：200°C環境下，不同硫酸濃度對木屑水解量

[討論]

1. 纖維素以葡萄糖為主要的構成單位。纖維素水解的方法有很多種，其中酸水解法價格便宜且水解率高，最為工業界所青睞。纖維素水解反應如下：



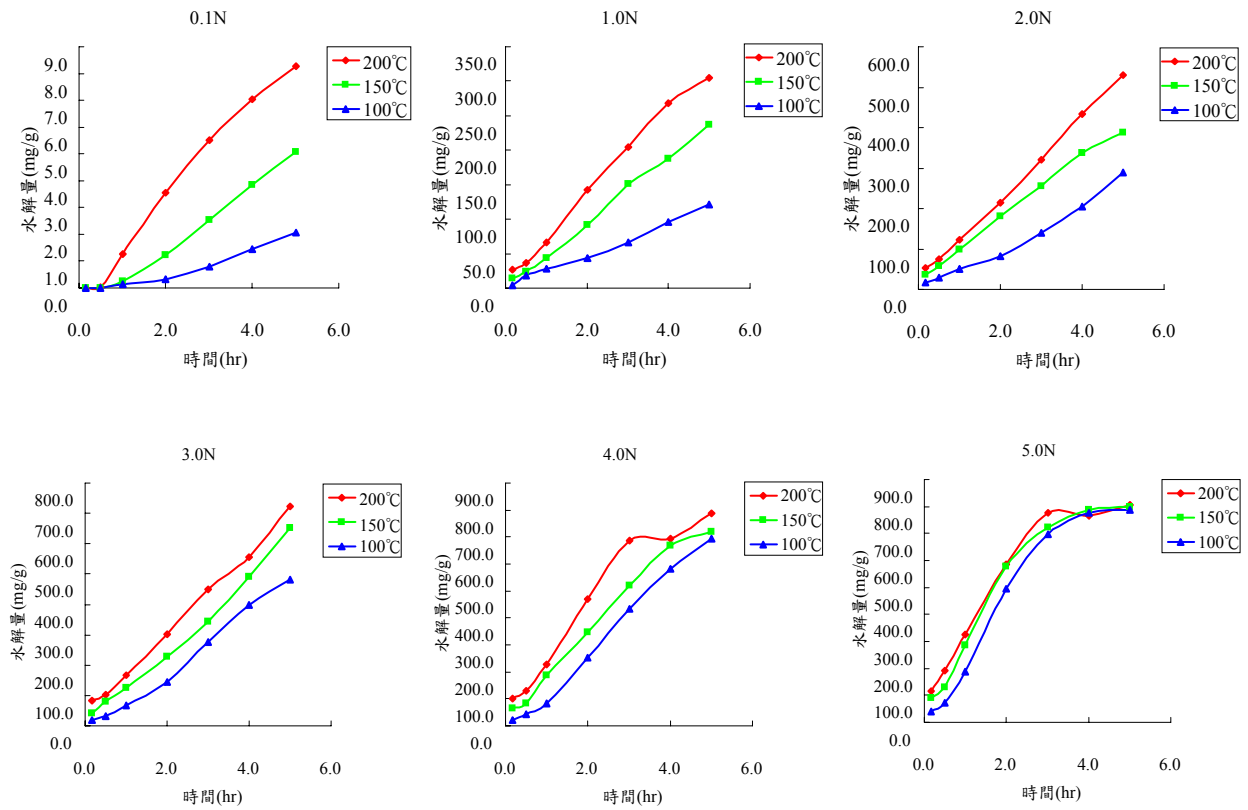
纖維素水解反應

2. 由上圖二(一)，200°C時，在任何硫酸濃度中，水解量隨時間的增加而遞增，而且硫酸濃度越高，水解量增加率也越大。在5N硫酸反應5小時，水解量為**800 mg/g**，所以推測硫酸濃度有助於水解反應的進行。

3. 硫酸濃度為4、5N時，水解量在四小時會先下降而後上升。原因是纖維素經長時間被強酸水解成小分子還原糖，已沒有足量的原料進行水解反應。具有脫水性質的硫酸就會對這些還原糖進行脫水反應，降低水解量。水解時間越長溶液顏色慢慢變黑，也是因為脫水產生碳微粒。

## (二) 探討不同溫度對水解木屑效率的影響

### [結果]



圖二(二)：各硫酸環境下，不同溫度對木屑水解量

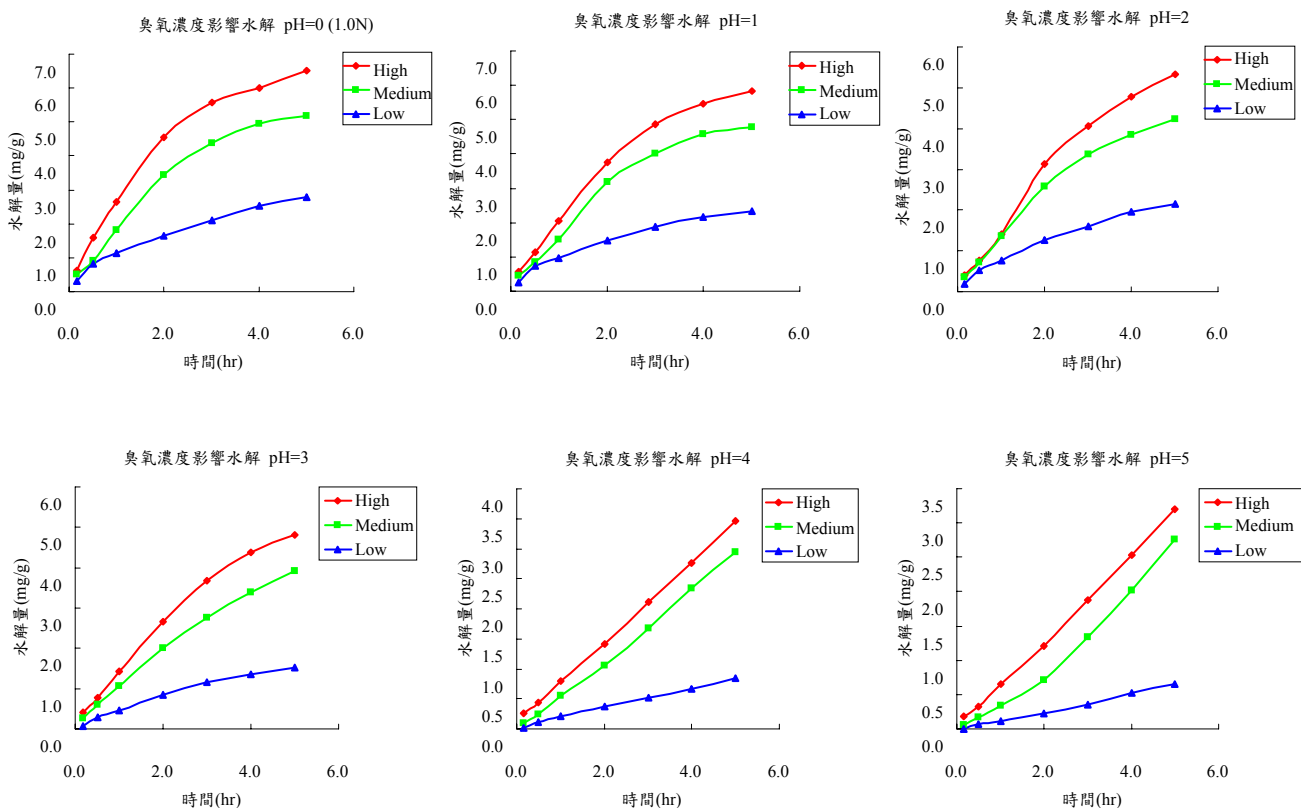
### [討論]

1. 由圖二(二)，任何濃度的硫酸環境下，溫度愈高水解量就愈高(200°C > 150°C > 100°C)
2. 時間愈長、反應愈完全、水解量也愈高。相對的溫度愈高及時間愈長，消耗的能量也愈多。
3. 溫度對於低濃度酸水解影響較大；對高濃度酸水解影響較小。溫度對於 5N 硫酸水解幾乎沒有差異，所以高濃度不一定要在高溫下進行水解。
4. 在硫酸濃度 5N 環境下，反應 3 小時後，水解量增加率漸趨平緩，表示大部份的纖維素已被水解。
5. 迴流溫度達 200°C 時，硫酸濃度為 4N、5N，迴流時間 4 小時的水解量低於 3 小時，理由如上一實驗，還原糖被硫酸脫水碳化。反而低酸高溫的脫水現象較低。
6. 傳統法水解木屑需要在高濃度、高溫度的硫酸環境下，且加熱時間過長，既耗能又不環保。因此，我們想嘗試以高氧化法取代傳統的高濃酸反應。

### 三、臭氧水解木屑

#### (一) 探討不同臭氧濃度對水解木屑效率的影響

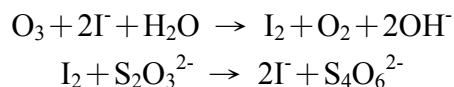
##### [結果]



圖三(一)：不同臭氧濃度對木屑水解量

##### [討論]

1. 由文獻<sup>(6)</sup>臭氧與纖維素的反應途徑有臭氧直接反應和自由基反應。
2. 臭氧的標定<sup>(7)</sup>：氧化還原的反應方式標定



$$\text{臭氧容量}(\text{mg}/\text{min}) = [\text{A} \times \text{N} \times 24] / \text{T}$$

[A : Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的滴定量(mL)    N : Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的當量濃度    T : 臭氧通入時間]

表三-1：高臭氧產生器臭氧容量(mg/min)

濃度調整	0°C	20°C	30°C
濃	53.0	48.0	39.0
中等	31.0	28.5	25.3
稀	13.5	10.2	8.7

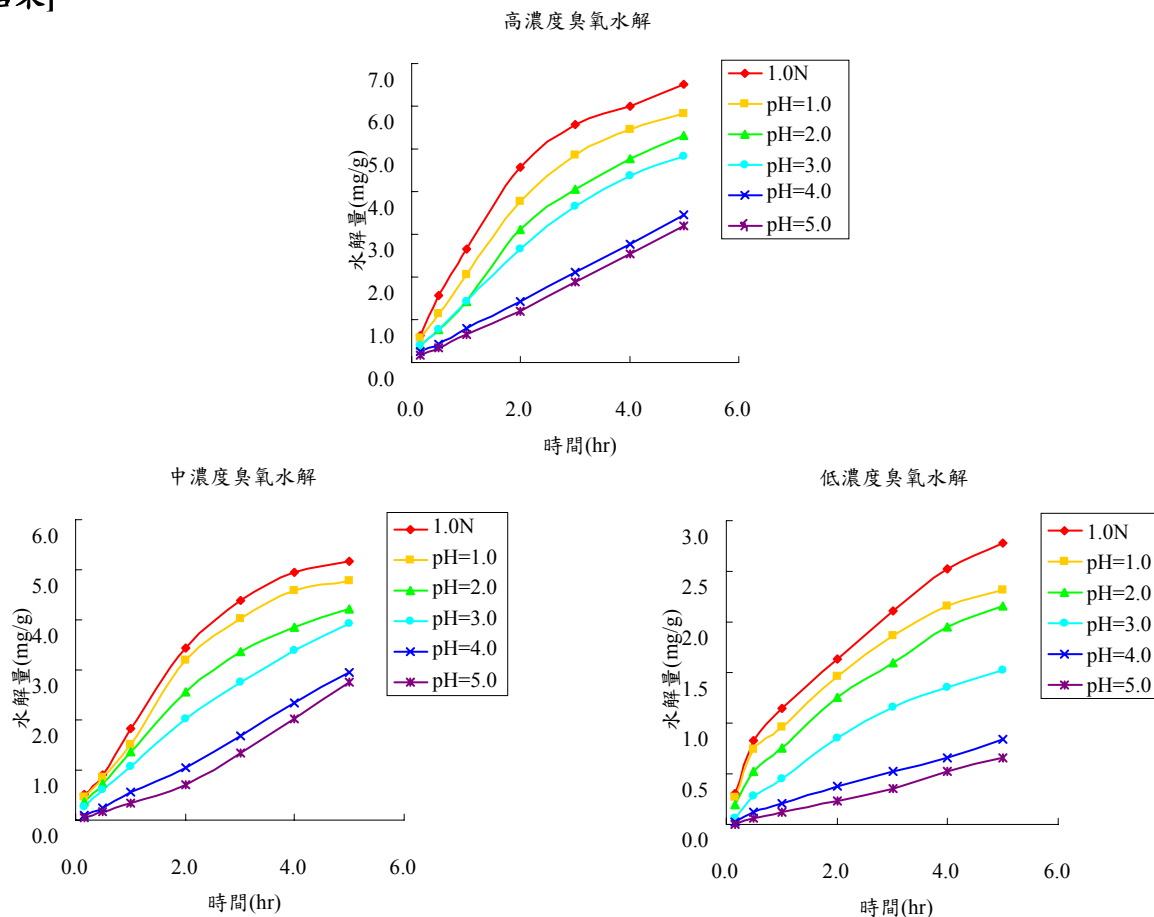
表三-2：家用臭氧機臭氧容量(mg/min)

氣體來源	0°C	20°C	30°C
氧氣	3.1	2.5	2.3
空氣	0.80	0.65	0.50

- 3.如圖三(一)，任何濃度的硫酸環境下，**水解量**隨著臭氧的通入時間和濃度增加而遞增。
- 4.在酸濃度 pH=0(1.0N)、pH=1、pH=2、pH=3 下高濃度臭氧水解，反應 3 小時後，**水解的增加率**慢慢地變小。因臭氧的高氧化力，還原糖進一步被氧化為羧酸或二氧化碳。經酸鹼度檢測，發現 pH 值明顯降低。(pH=3.00 水解反應後，pH 值降至 pH=1.15)

## (二) 探討不同硫酸濃度對臭氧水解木屑效率的影響

### [結果]



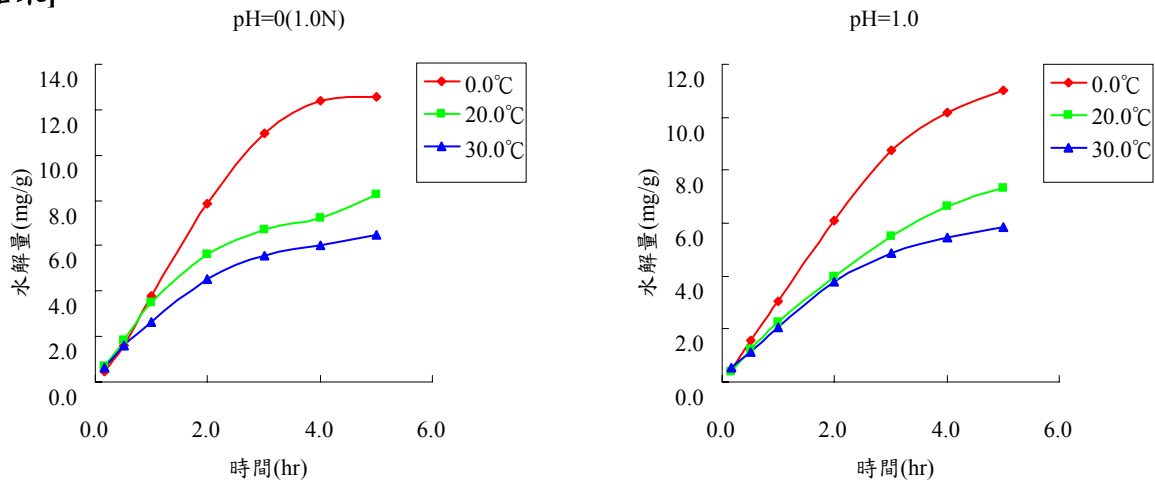
圖三(二)：各臭氧濃度環境，不同硫酸濃度對木屑水解量

### [討論]

- 1.如圖三(二)，三種臭氧濃度，**水解量**隨著臭氧的通入時間和濃度增加而遞增，而且硫酸濃度越高，水解量增加率也越大。
- 2.硫酸濃度在  $\text{pH} \leq 3$ ，反應約 3 小時，**水解增加率**逐漸變小。而且硫酸濃度愈高愈明顯，因為氧化劑在愈酸的條件下臭氧氧化力愈強，造成還原糖進一步氧化的速率變大。

### (三) 探討不同溫度對臭氧水解木屑效率的影響

#### [結果]



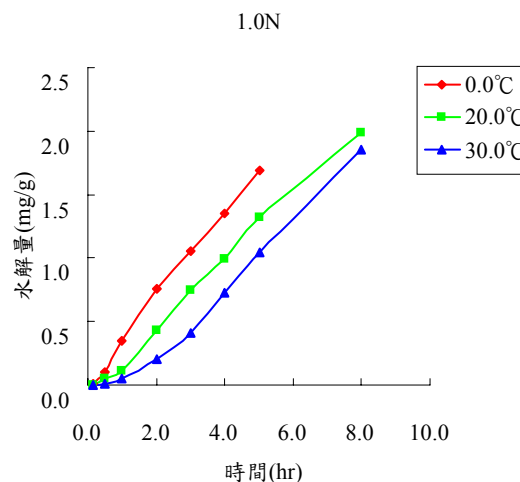
圖三(三)不同溫度臭氧對木屑水解量

#### [討論]

1. 低酸臭氧水解無法達到傳統的水解效果，可能與臭氧溶於水中的溶解度有關。我們運用愈低溫氣體溶解度就愈高的原理，降低系統溫度，提高臭氧的溶解度。
2. 如圖三(三)左圖所示，在硫酸濃度 1.0N 下，臭氧水解反應 5 小時，0°C 的水解量高達原先 30°C 的 **2 倍**。所以在低溫下，臭氧水解效果更佳。
3. 但此結果仍不及傳統法的水解量。查閱文獻<sup>(6)</sup>發現臭氧會先將纖維素水解成小分子的纖維素或寡糖後再繼續水解成還原糖。但當還原糖達一定量時，臭氧可能會先與還原糖反應而不先繼續水解小分子的纖維素或寡糖。
4. 有鑑於此，可以利用臭氧的高氧化水解先將纖維素水解成小分子的纖維素或寡糖。再結合傳統法水解，期望會有不錯的結果。

### (四) 探討以臭氧氣袋方法對水解木屑效率的影響

#### [結果]



圖三(四)：1.0N 硫酸環境下，臭氧氣袋方法對木屑水解量

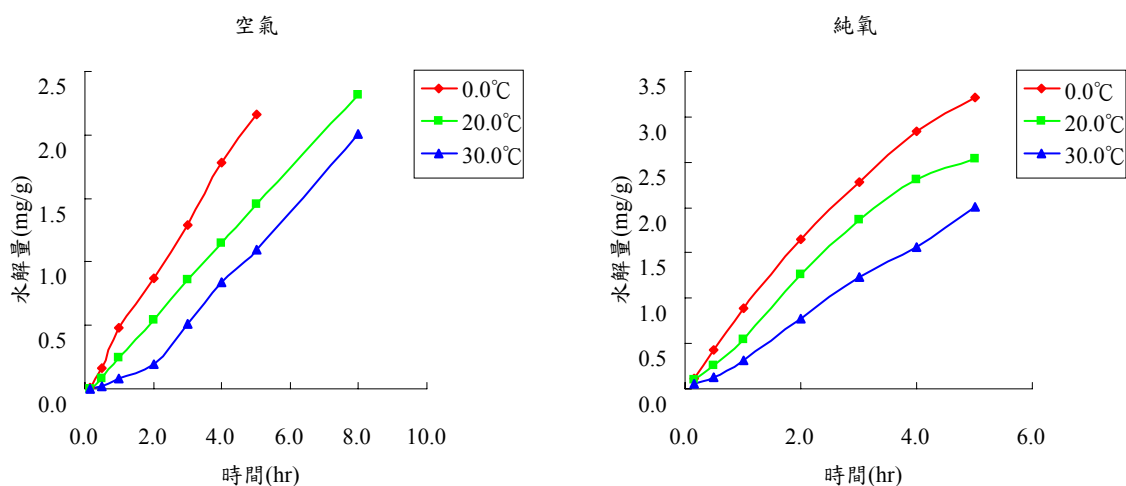


## [討論]

1. 先前未溶於水中的臭氧大量被排放出去，在成本考量上實屬不佳。所以，設計臭氧氣袋的實驗裝置來解決這個問題。氣袋的材質是需克服的，最後找到不易被臭氧分解 PE 塑膠袋，其缺點就是**沒有彈性**。依據『勒沙特列原理』，反應平衡方向趨向濃度少的一方移動，而臭氧便會進入反應。
2. 結果如圖三(四)所示，臭氧氣袋順利地對木屑進行水解，水解量隨著時間增加而增加；也隨著溫度降低而增加。
3. 水解的效果並不如一般臭氧法佳，使其持續反應 24hrs 後，水解量達到一般臭氧水解 5 小時的 **50%** 左右。雖然水解量不高，卻減少臭氧製造與浪費，進而降低成本。運用臭氧氣袋水解法足以應付非急迫性的需求。

## (五) 探討改以家用臭氧機對水解木屑效率的影響

### [結果]

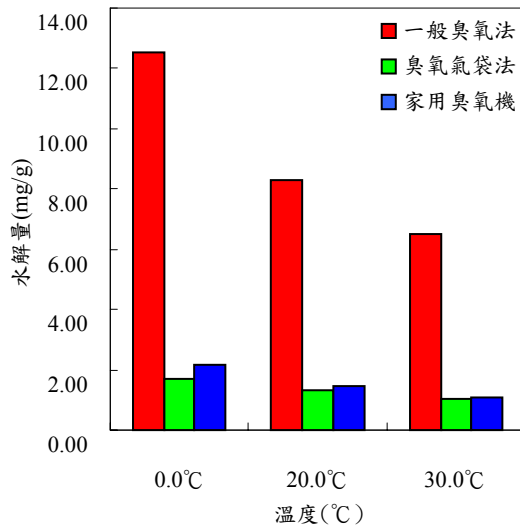


圖三(五)：家用臭氧機對木屑水解量

## [討論]

1. 同上述臭氧水解其他實驗的趨勢
2. 但整個家用臭氧濃度較低，所以水解量也較低。改用純氧為氣體來源，臭氧濃度提高約 **4~5 倍**(表三-2 所示)，但仍比專業臭氧機濃度低。當水解時間拉長到 **24 小時**，以空氣氣體來源的臭氧水解量可達 **4.21mg/g**，並持續上升。
3. 重點在於家用臭氧機**使用空氣也有水解效果**圖三(五)。

## 綜合比較



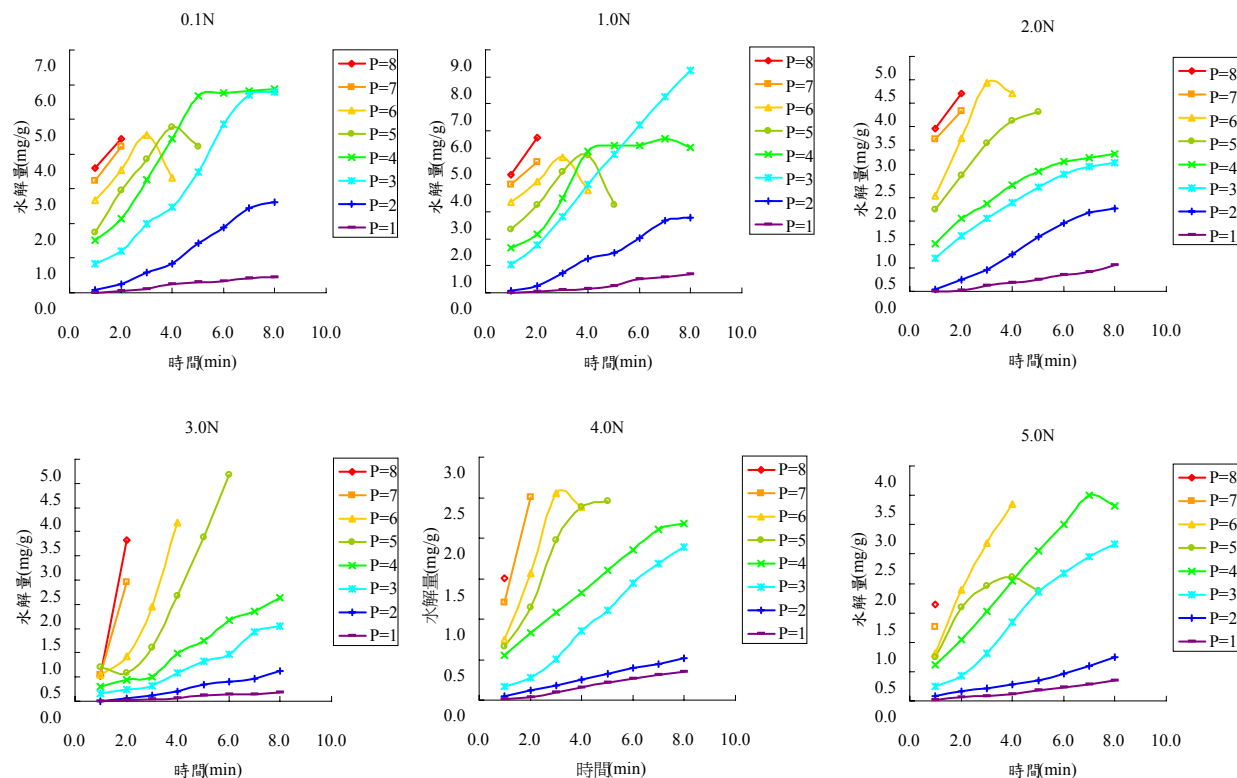
圖三(六)：一般高臭氧、臭氧氣袋法和家用臭氧機水解量之比較

- 1.如圖三(六)，一般臭氧法、臭氧氣袋法及家用臭氧機，三種溫度的臭氧水解，以一般臭氧法水解量最高，其次為家用臭氧機，最後為臭氧法氣袋。
- 2.每種方法都有其優點：高濃度臭氧—快速，家用臭氧機—原料(空氣)，而臭氧氣袋—成本(原料及能源)。
- 3.雖然結果都沒有比傳統法佳，臭氧法可先將纖維素水解成較小分子纖維素的能力應該有助於縮短水解製程上的成本。

#### 四、微波水解木屑

##### (一) 探討不同微波強度對水解木屑效率的影響

###### [結果]



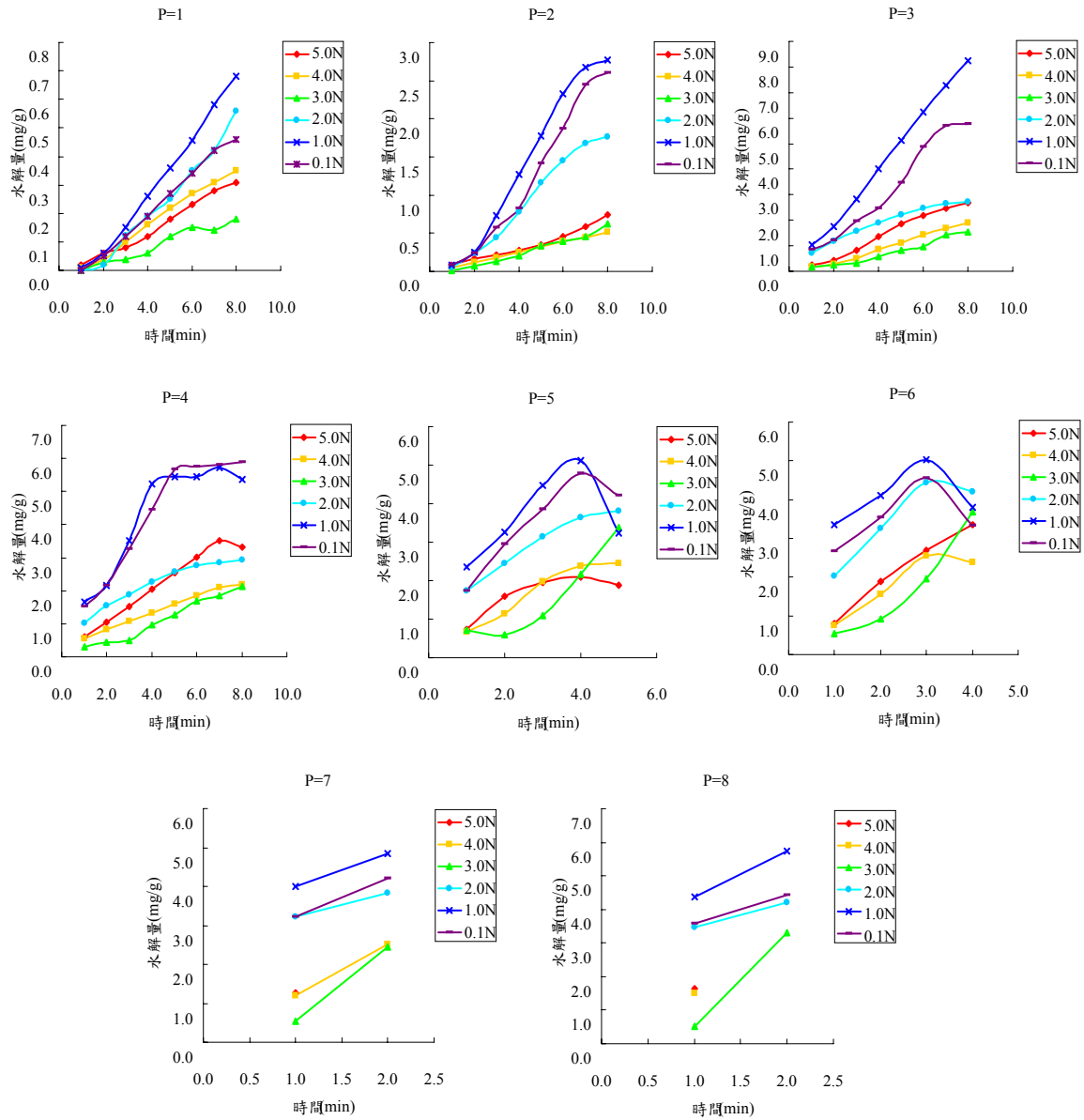
圖四(一)：各硫酸濃度環境，不同微波強度對木屑水解量

###### [討論]

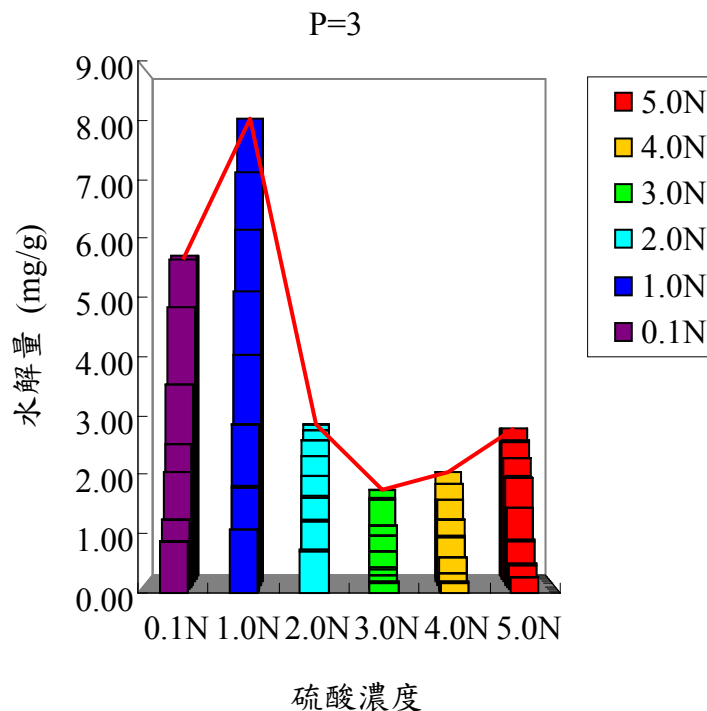
1. 為了低能量水解目標，若能利用微波對極性分子具有高度選擇性的優點，或許能提高水解效果。因此，我們設計一個以家用微波爐進行短暫水解的迴流裝置。
2. 圖四(一)可知，任何濃度的硫酸環境下，微波強度愈強，水解量就愈高( $P=8 > 7 > 6 > 5 > 4 > 3 > 2 > 1$ )。
3. 但不同強度下，時間對水解量的趨勢沒有絕對的相關性，因此分述如下：
  - (1) 在  $P=1、2、3$  時，水解量皆隨微波時間的增加而增加。
  - (2) 在  $P=4、5、6$  時，水解量增加率隨著微波時間的增加，反而慢慢變低。甚至在  $0.1N、1.0N、2.0N$  酸濃度下， $P=5、6$  還有明顯的減少，甚至碳化變黑。
  - (3) 在  $P=7、8$  時，硫酸脫水反應強過水解甚多，以致 2 分鐘木屑脫水變黑。
4. 綜合結果，微波強度愈強時，硫酸脫水反應就愈顯著。為證實硫酸在微波作用下，脫水反應會急遽增加。我們改以鹽酸來代替硫酸，不僅沒有碳化的現象，且水解量也隨著時間呈線性上升，間接證實硫酸的脫水現象。

## (二) 探討不同酸濃度對微波水解木屑效率的影響

### [結果]



圖四(二)：各微波強度環境下，不同硫酸濃度對木屑水解量



圖四(三)：微波強度 P=3 環境下，不同硫酸濃度對木屑水解量 3D 圖

#### [討論]

1. 為了比對出影響微波水解與硫酸碳化的因素。整理數據，改為固定微波強度，分析不同硫酸濃度對水解量的影響，結果如圖四(二)。
2. 將圖形轉成 3D 圖形後分析最大值時，簡單地發現一個有趣的現象，如圖四(三)。所有微波強度都具有相同的趨勢，水解量 0.1N 到 1.0N 增加、1.0N 到 3.0 N 減少，3.0N 到 5.0N 又慢慢增加。表示硫酸較低時，微波水解受到硫酸脫水反應的競爭較少，水解量較佳。當硫酸濃度開始提高時，水解反應速率會增加，卻也使脫水反應加速。尤其在 3.0N 時，水解量有明顯的減少，可能意味著脫水反應將取代水解反應。所幸在 4.0N 到 5.0N 水解反應速率又慢慢提升了。
3. 綜合上述結果，最重大的發現就是，微波水解在低酸條件下，水解量反而最佳。這將作為接下來研究一個重要依據。

## 五、合併水解木屑法分析研究

### (一)微波法、臭氧法與傳統法各水解法的分析比較

[整理]

#### 各水解法的分析比較

水解方法	實驗條件			優點	缺點
	溫度 (°C)	時間 (小時)	酸濃度		
傳統法	100~200	5	1N	1.低酸高溫環境下， 脫水現象較不顯著	1.藥劑使用量大 2.時間長 3.耗能高 4.佔空間
臭氧法	0~30	5~24	1N	1.低酸下反應，藥劑使用量少 2.低溫反應，耗能低 3.水解大分子纖維素	1.時間長
微波法	室溫	8分鐘	1N	1.低酸水解量大於高濃酸 2.室溫反應 3.反應時間短 4.耗能低 5.水解難分解的纖維結晶和木質素	1.脫水碳化

各水解法在 1N(pH=0)硫酸環境下之最佳實驗條件：

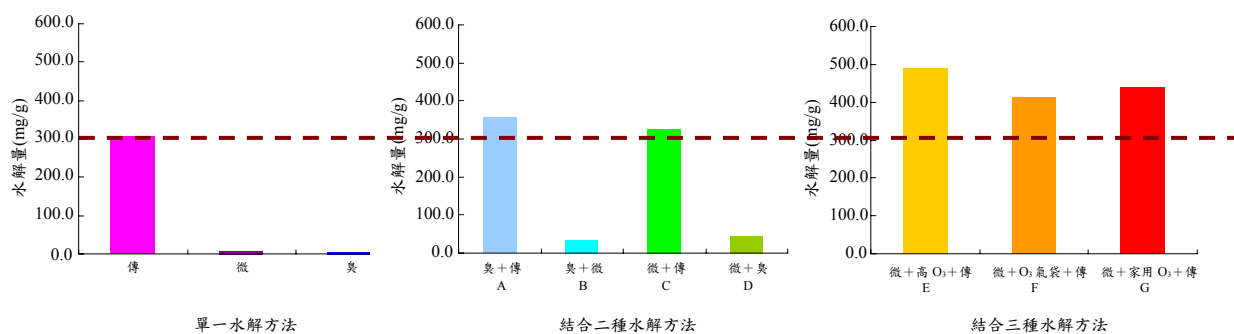
- (1)微波法：室溫下，P=3，加熱時間 8 分鐘
- (2)臭氧法：0°C下，高臭氧濃度，通氣 5 小時
- (3)傳統法：200°C下，加熱迴流 5 小時
- (4)臭氧氣袋法：室溫下，反應 24hrs
- (5)家用臭氧產生器：室溫下，以空氣為來源，反應 24hrs

### (二) 結合二種、三種水解法分析比較

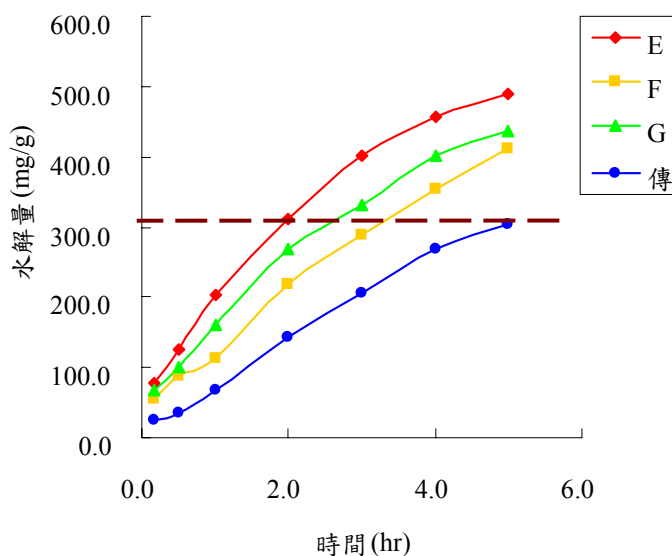
[結果]

表五(二)

比較	方法	水解量 mg/g	提升效率 %	在傳統步驟水解達 200mg/g 所需時間 小時
單一種	傳統法	304		
結合二種	A、C	327~355	7~16	3.5~4.0
結合三種	E、F、G	411~490	35~60	2.0~3.5



圖五(二)-1：結合微波法、臭氧法與傳統法三方法對木屑水解量



圖五(二)-2：比較結合方法，在傳統法的步驟中時間對木屑水解量

### [討論]

1. 由圖五(二)-1，比較合併方法 A(臭+傳)、方法 C(微+傳)與傳統法的水解量(304.5 mg/g)，都有顯著的提升，尤其是方法 A 超過傳統法水解量近 17%；比較合併方法 B(臭+微)、方法 D(微+臭)的水解量結果都比單純使用臭氧法和微波法的水解量高很多。
2. 結果顯示先利用微波法後再進行臭氧法，對於水解木屑有明顯的提升，方法 B、D 水解量相差約 26 mg/g 左右。
3. 從文獻得知<sup>(5)</sup>，微波法可以水解難分解的纖維結晶和木質素，將其放在第一個步驟。臭氧法能夠水解大分子纖維素產生較小分子纖維素，將其放在第二個步驟。最後，利用傳統法水解纖維素速率大於碳水化合物脫水速率的優點，將其放在最後一個步驟。

- 4.結果如圖五(二)-1，水解量提升，合併方法 E、F 和 G 超過傳統水解量近 50%。其中又以合併方法 E(水解量約 490mg/g)最佳，超過約 63%的水解量。
- 5.如圖五(二)-2 比較結合方法，在第三步傳統法中，時間對木屑水解量的變化。可清楚的看出方法 E、F 和 G 在迴流 3 小時內就可以達到傳統法的水解量，甚至方法 E 於 2 小時即可達到，大大縮短傳統法水解時間和能源的浪費。
- 6.最後，在根據需求看是要使用優點快速的高濃度臭氧，節省原料的家用臭氧機，節省原料和能源的臭氧氣袋，各有其價值。

## 陸、結論：

### 一、傳統法

- 1.傳統法水解木屑需要在高濃度、高溫度的硫酸環境下，加熱時間過長，耗能又不環保。
- 2.傳統法水解木屑在低酸、低溫下，不利於水解，但卻降低脫水碳化的問題。

### 二、臭氧法

- 1.臭氧法能夠在低酸(1N)、低溫(0°C)下達到較佳的水解量，減少能源浪費。
- 2.每種臭氧水解方法方法都有其優點：高濃度臭氧—反應快速，家用臭氧機—普遍原料來源(空氣)，而臭氧氣袋—降低成本(原料及能源)。
- 3.臭氧法可將纖維素水解成較小分子纖維素或寡糖，有助於縮短傳統水解製程上的成本。

### 三、微波法：

- 1.微波法也能在低酸(1N)、低能(P=3)下及短時間(8min)達到最佳的水解量。
- 2.微波水解反應較快，在低酸條件(1N)的水解量最佳，高濃硫酸反而因脫水碳化，使水解量，沒有明顯提升。

### 四、合併水解法

- 1.我們成功地找出最佳的合併水解程序：**微波法→臭氧法→傳統法**
- 2.最佳化合併方法 E、F、G，水解量超過傳統法近 50%，方法 E 水解量約 490mg/g 為最佳。再者，方法 E、F 和 G 在迴流 3 小時內就可以達到傳統法的水解量，甚至方法 E 於 2 小時即可達到，大大縮短傳統法水解時間和能源的浪費。
- 3.最後，可根據需求，方法 E、F、G 各有優點。**快速的高濃度臭氧(方法 E)或節省原料的家用臭氧機(方法 F)**，還是**節省原料和能源的臭氧氣袋(方法 G)**。

總而言之，**就是可以不要那麼『酸』**，我們成功地，找出簡易、快速、安全、低污染和高效率的**水解木屑最佳化條件**。



## 柒、未來展望：

臭氧水解法、微波水解法，甚至傳統水解法，仍存在許多課題有待解決。舉凡臭氧水解木屑，如何改善氣液非均相反應的問題，提升水解量；微波迴流裝置的改良，如何提高迴流效果、提升反應效率。而且，微波迴流裝置不只運用在水解上，更可以運用在不同迴流實驗上，改善裝置又是另一項課題。

再者，考慮糧食問題，如何將廢棄木屑轉換成供給生命體的糧食，進行活體試驗？考慮能量再生問題，如何將產生的糖類轉換成生質能源...等。還有很多未知的領域等待的我們去發掘。

## 捌、參考資料：

1. 陳秋炳主編（民 96 年），高一基礎化學. 台北市：翰林書局
2. Miller, G. L. (1959) Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.* 31 : 426-428.
3. Fan LT, Gharpuray MM, Lee YH. (1987). Cellulose hydrolysis. Berlin; New York : Springer-Verlag.
4. 高雄市第四十屆中小學科學展覽，高中組化學科佳作-新穎簡易安全微波萃取方法-利用家用微波爐萃取咖啡因
5. 黃文宣（民 90 年），微波定量木材熱水抽出物及 Klason 木質素法初探 國立中興大學
6. Lemeune S, Jameel H, Chang HM and Kadla JF. (2004). Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 93: 1219-223

玖、圖片：



DNS 試劑與葡萄糖均質



DNS 試劑與還原醣試樣加熱



分光光度儀



分光光度儀操作



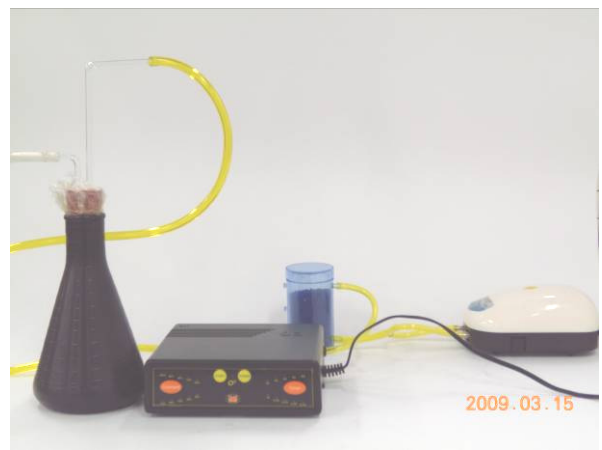
傳統迴流水解法



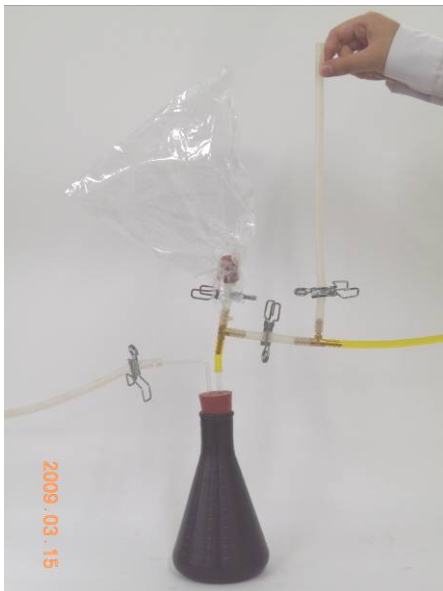
高濃度臭氧機



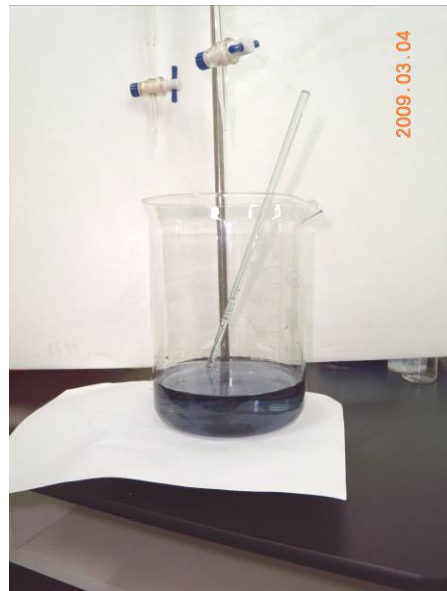
家用臭氧機



家用臭氧機水解裝置



臭氧氣袋



臭氧標定



微波迴流裝置



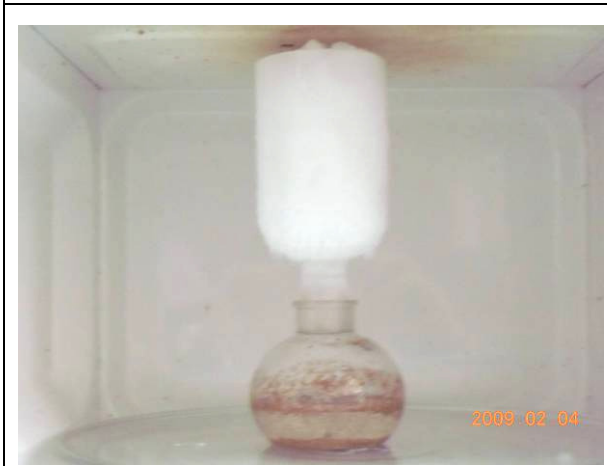
微波水解 (1)



微波水解前 (2)



微波水解中 (3)



微波水解後 (4)



很多待測分析物