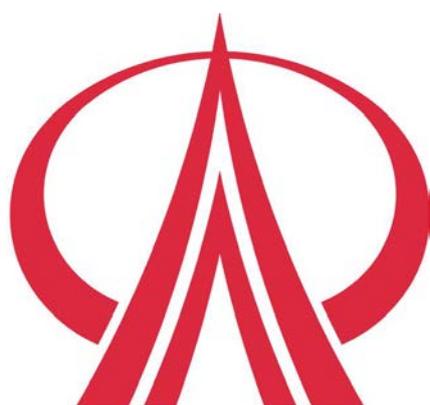


能源與材料科技系 實務專題論文

棉花纖維在離子溶液中水解之研究



指導老師： 劉仁煥

班級	學號	姓名
能材三甲	BB101505	陳威程
能材三甲	BB101017	林杰毅
能材三甲	BB101021	陳宣佑
能材三甲	BB101047	余卓諺

修 平 科 技 大 學

中 華 民 國 104 年 06 月 03 日

致謝

本專題的製作，要感謝 劉仁煥 老師的教導，在實驗的過程中雖然我們難免會出現小錯誤，導致挫折失敗，老師還是會不厭其煩的給予我們很多實驗上的指導以及勉勵，讓我們在這次的實驗中增加了許多寶貴的經驗，並且也讓我們成長了許多。

本實驗能如期的完成，要感謝 汪信宏 先生和 林婉芬 助理在實驗器材、實驗藥品以及實驗室方面的提供協助，也感謝 揭由志 老師在專題及論文的格式上提供很大的幫助及意見，還有也感謝系上其他老師們的教導，使我們擁有許多寶貴的知識。最後要感謝全體組員間的配合，不辭辛勞，如期且順利的完成這次專題。

摘要

在石油即將用完之際，許多學者正在研究利用蘊藏豐富的纖維素資源，藉由水解的技術以得到葡萄糖，再經由葡萄糖的發酵而得到乙醇以代替石油，但植物纖維被木質素和半纖維素緊密的黏結著使得水解的效率不彰。

本研究係探討棉花纖維在離子溶液預處理瓦解結晶構造而溶於水，再以鹽酸來水解纖維素，將棉花纖維轉變為葡萄糖。依照不同的水解溫度、時間及鹽酸添加量，可得到不同的水解效果。其中發現在 0.60mL 濃 HCl、100°C 水解 25 分鐘可得到 84.18% 的還原糖。較激烈的水解條件會使得還原糖的溶液呈現黑色，且降低還原糖的含量。

目錄

致謝	I
摘要	II
第一章 前言	1
1.1 研究動機	1
1.2 研究目的	1
1.3 纖維素的結構與特性	1
1.4 纖維素水解探討	6
1.5 纖維素做為永續能源的開發與利用	6
第二章 文獻回顧	7
第三章 實驗材料與方法	18
3.1 實驗器材	18
3.2 實驗藥品	18
3.3 實驗程序	19
3.3.1 水解程序	19
3.3.2 還原醣化驗程序	19
3.4 測定還原醣	19
3.4.1 斐林試劑的配製與標定	19
3.4.2 樣品中的還原醣測定	20

第四章 結果與討論	22
4.1 溫度對棉花溶解度的影響	22
4.2 離子溶液及鹽酸的添加量對棉花纖維溶解的影響 .	24
4.3 棉花一次及逐次添加對棉花溶解與水解的影響	26
4.4 加熱時間對棉花纖維瓦解及水解的影響	27
4.5 加熱溫度對棉花纖維瓦解及水解的影響	29
第五章 結論	31
第六章 參考文獻	32
附錄一 斐林試劑標定	35
附錄二 還原醣計算	36
編後感言	37

圖目錄

圖 1 纖維素化學結構	2
圖 2 纖維素分子的結晶示意圖	2
圖 3 過濾及檢測還原糖示意圖	20
圖 4 棉花溶解量與溫度的關係	22
圖 5 離子溶液破壞纖維素分子間的氫鍵示意圖.....	23
圖 6 棉花纖維之水解前後比較圖.....	25
圖 7 加熱時間對還原糖的影響.....	28
圖 8 加熱溫度對還原糖的影響.....	30

表目錄

表 1 溫度對棉花溶解度的影響.....	22
表 2 離子溶液及鹽酸添加量對棉花纖維溶解的影響	24
表 3 棉花一次/逐次添加對棉花溶解與水解的影響.....	26
表 4 棉花纖維於離子溶液中加熱時間對還原糖的影響.....	27
表 5 加熱溫度對棉花纖維瓦解及水解的影響	29
表 6 斐林試劑標定	35

第一章 前言

1.1 研究動機

近年來，工商社會的快速發展與都市化，使人民生活品質跟著提升，人類過度依賴化石燃料的結果，造成石油產量逐年下滑，甚至已到逐漸枯竭的地步。因此世界各國開始重視替代能源的開發及相關的因應對策，而替代的永續性再生能源包含太陽能、風能、水力發電、生質能等，其中生質能源為透過生物原料轉換而成的能源。目前化學工業的原料正逐步由石油資源向生物質資源轉變，其中生質能源 (biomass energy) 中的纖維素原料來自大自然，已是受矚目的替代能源之一，因為纖維素是地球上最豐富的有機物質，又容易取得；植物經過光合作用，每年就可以產出 1500 億噸的纖維素，並且可以生生不息循環再利用^[1]。但是纖維素之間的結構排列的非常緊密，不容易被溶解、反應，我們做的這個專題就是為了有效瓦解纖維素的結晶構造，使其更容易被水解呈現出良好的還原糖含量。

1.2 研究目的

為了能有效的水解棉花纖維轉換成葡萄糖或木糖等，以便發酵蒸餾成生質酒精，本研究使用離子藥劑將棉花纖維的結晶結構瓦解，預期在酸水解時，有助於纖維素醚類鍵結切斷，可得葡萄糖。若再進一步的發酵更可得酒精以供內燃機的燃料而產生動力。

1.3 纖維素的結構與特性

纖維素(Cellulose)是地球上最普遍且豐富的有機化合物。在木材中纖維素含量約有 35~50%，棉花中的含量更高達 90%^[2]。自從 1838 年法國的化學家發現纖維素以來，基於它是自然界最豐富、便宜，可生物分解及再生的天然資源，各國的科學家很早就研究開發纖維素的衍生及利用，其中纖維素醚 (cellulose ether) 是最重要的一種纖維素的衍生物，它是以天然纖維素為原料，經鹼化、醚化、純化及乾燥得到的多種纖維素衍生物總稱。

纖維材料的來源相當廣泛，包括木本植物、草本植物、農業廢棄物及生質垃圾等，其中常被使用的纖維素原料有：麥桿、稻稈、玉米渣、甘蔗渣、廢木材及廢紙等。

纖維素(cellulose)主要是存在於植物的細胞壁中，主要結構是以葡萄糖為單體，並且藉由 100~10000 個葡萄糖單體以 β -1,4 糖苷鍵 (β -1,4-glycosidic bonds)，如圖 1 的方式連結而成的直線聚合物^[3]，分子間以平行的方式排列，由於分子間的凡得瓦力(vanderWaals'force)與氫鍵吸引力，使得纖維素的結構排列得非常規則而且緊密因而形成結晶區(如圖 2)；此一性質造成纖維素不易溶解於水及不易反應的原因。

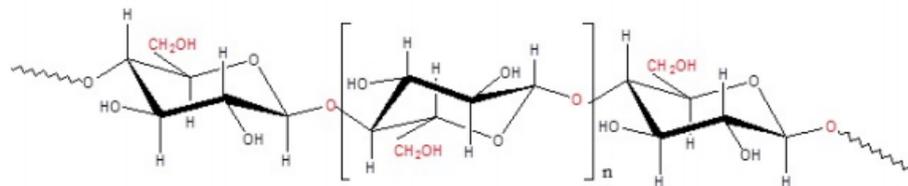


圖 1 纖維素化學結構

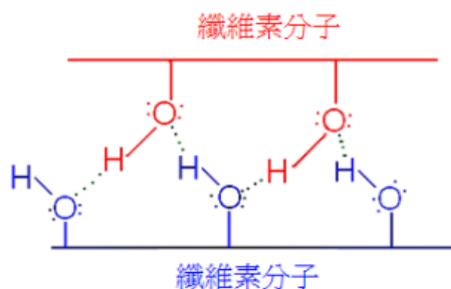


圖 2 纖維素分子的結晶示意圖

凡得瓦力及氫鍵造成分子間吸引力的詳細敘述如下^[4]:

凡得瓦力(Van der waals force)

從微觀的分子世界來看，分子不斷的運動，但其彼此間存在著某些吸引或排斥的力量。由荷蘭物理學家約翰內斯·凡得瓦(Johannes van der Waals)所發現，因此又名凡得瓦力(Van der waals force)。

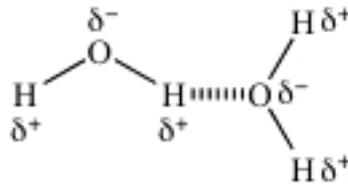
· 凡得瓦力(Van der waals force)有三種不同類型，依照分子的極性不同可分為：

1. 偶極-偶極力(dipole-dipole interaction)
2. 偶極-誘導偶極力(dipole-induced dipole interaction)
3. 倫敦分散力(London dispersion force)

· 偶極-偶極力(dipole-dipole interaction)：

偶極-偶極力為極性分子與極性分子間的作用力，因極性分子的合偶極矩 >0 ，會造成分子內的電荷分布不均而形成永久偶極產生正負端，由此正負端所形成的靜電作用力即為偶極-偶極力。

例如：



· 偶極-誘導偶極力(dipole-induced dipole interaction)：

極性分子與非極性分子互相靠近時，極性分子的永久偶極所形成的正負電荷端會極化鄰近的非極性分子，使非極性分子產生臨時偶極也形成正負端，此兩個正負端之間的靜電吸引力即為偶極-誘導偶極力。

例如：



· 倫敦分散力(London dispersion force)：

倫敦分散力又稱誘導偶極-誘導偶極力，由於電子不斷運動，一個分子會在某些時刻造成電荷分布不對稱而形成一個「瞬間」微弱的偶極矩，造成微弱的正負端而彼此互相吸引。倫敦分散力為一個臨時的吸引力，非常微弱，但卻是鈍氣依然能在低溫下液化的最大原因。所有分子之間無論是極性分子還是非極性分子都具有分散力的存在。分散力的強度與分子大小與形狀有關。

例如：



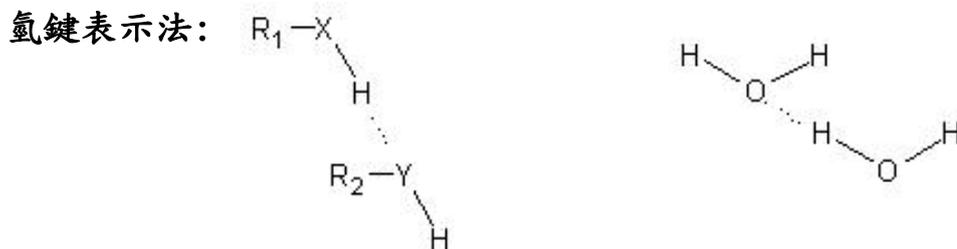
綜合以上論述，決定凡得瓦力大小的因素為：

1. 分子極性：分子量相近時，極性分子造成的有極矩較大，凡得瓦力較大。

2. 分子大小：分子(分子量)越大所含的電子數越多，其凡得瓦引力越大。
3. 分子形狀：分子形狀越不對稱，出現電子分布不均的機率較大，其凡得瓦力越大。

氫鍵(Hydrogen bond)

在某些特殊的分子中，存在著氫鍵，屬於一種永久偶極的分子間作用力。氫鍵發生在已經以共價鍵與其他原子鍵結的氫原子與另一原子之間(X-H...Y)，通常氫鍵作用時氫原子兩邊的原子有較強的電負度(F、O、N)，使其端帶部分負電荷，而氫端帶部分正電荷，帶有部分正電的氫能吸引鄰近電負度較大的F、O、N上的孤對電子而形成氫鍵。

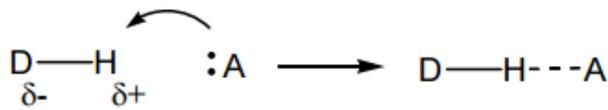


其中，X屬於電負度大的原子(如F、O、N)，Y必須具有未共用電子對。

氫鍵的特性：

1. 氫鍵具有方向性。
2. 分子間若能形成氫鍵者，其熔點、沸點會較高。
3. 溶質與溶劑間易形成氫鍵者，溶解度較大(同類互溶)。
4. 液體分子間若有氫鍵形成，則分子間作用力增大，其黏度較大。

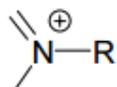
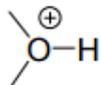
強氫鍵、一般氫鍵、與弱氫鍵的特性



	強氫鍵	一般氫鍵	弱氫鍵
D-H...A 作用力	共價作用	靜電作用為主	靜電作用
鍵長 (Å)	D-H ≈ H...A	D-H < H...A	D-H ≪ H...A
H...A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D-H...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
鍵角(°)	175-180	130-180	90-150
鍵能(kcal/mol)	14-40	4-15	<4

強氫鍵: 多為帶電荷之給體或受體

給體



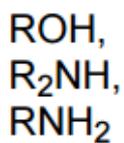
受體



一般氫鍵: 發生在中性的給體與受體間

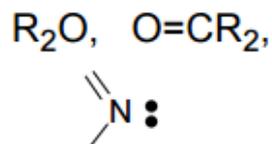
給體

(X-H) X: 電負性
高的元素



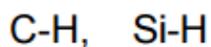
受體

帶有孤對電子

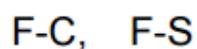


弱氫鍵: 發生在較電中性的給體或受體

給體



受體



1.4 纖維素水解探討

纖維素水解是把生質中的聚合醣分解為可發酵的單醣，是生質酒精發酵的首要步驟。一般分為酸水解法和酵素水解法，酸水解法又分為濃酸水解法及稀酸水解法；濃酸水解是指濃度為 35~42% 的鹽酸、65~72% 的硫酸或 80~85% 的硝酸將纖維素水解成單醣。其濃酸水解的特點是：醣回收率高，最高可達 90% 以上，但所需的時間長、所用的酸必須回收。稀酸水解法是指用 10% 以內的硫酸或鹽酸等無機酸為催化劑將纖維素、半纖維素水解成單醣的方法，其稀酸水解的特點是：反應溫度較高，條件劇烈、會得到對發酵有害的副產物、影響因素較多，包括原料粉碎度、固液比、反應溫度、時間、酸種類和濃度等，醣產率較低^[5]。

1.5 纖維素做為永續能源的開發與利用

纖維素以前一直都是農業或林業，以及在工廠加工後所剩餘含有纖維素的殘渣或是紙類的廢棄物。台灣每年稻草產量約有 600 萬公噸^[6]，因此稻草廢棄物，提供一個很好的纖維素來源。稻草與狼尾草都富含纖維素，是極佳的生質能材料，若能夠利用此龐大的農業廢棄物，不只能達到廢棄物減量、回收、再利用的作為，更能開發出自主性替代能源，減少對進口能源的依賴，同時減少環境汙染，維護自然生態，促進資源永續利用，達到一個三贏的局面。

第二章 文獻回顧

木質纖維醱化技術包含纖維素、半纖維素水解以及木質素移除等三大類。在木質纖維原料組成中，由於結構上的差異，半纖維素會較容易被水解成各式單醣，剩餘的纖維素則需要再以稀酸水解或酵素水解法分解為葡萄糖^[7]。

前處理是提高木質纖維水解效率與降低生產成本最有效的程序。木質纖維因本身之異質性 (Heterogeneous)，結構上木質素與半纖維素對於纖維素有保護作用與護套 (Sheathing) 效果，加上結晶性 (Crystallinity) 與接觸表面積不足等問題，使得藥劑無法有效地進入木質纖維內層，因此，木質纖維在進行水解反應前須先經過預處理的步驟，其目的在於破壞木質纖維外層包覆的木質素和打散纖維素結晶構造，使纖維素能夠充分地與觸媒進行作用，而提高整個生質物轉化率。處理後之纖維素要符合幾個特性：(1)可增加還原醣產率；(2)減少還原醣降解或消失；(3)減少抑制水解產醣與醱酵反應之副產物生成；(4)具有高經濟效益。在整個木質纖維轉化成還原醣過程中，預處理階段被視為成本最高之步驟，因此研究與改善預處理步驟，可有效地降低成本並改善轉化效率^[8]。

(一)木質纖維傳統的前處理製程

1. 機器粉碎前處理 (Mechanical comminution pretreatment)

將木質纖維經過切碎、研磨可達到縮小纖維素結晶之效果。一般而言，材料經過切碎後，尺寸可達 10~30 mm，但經過研磨後，尺寸可進一步縮小到 0.2~2 mm，且研究結果發現，在縮小晶格尺度上，使用震動球磨研磨機器比傳統之球磨研磨機有更顯著之效果^[9]。

2. 裂解前處理 (Pyrolysis pretreatment)

裂解除了可以用來產製生質燃油外，也是木質纖維原料之前處理方法之一。將木質纖維原料經過高於 300°C 加熱處理後，部分原料快速分解成氣體產物和殘餘炭，再將經過裂解處理後之木質纖維放在弱酸環境中 (1N H₂SO₄、97°C) 歷經 2.5 小時，會使其中高達 80~85%

比例之纖維素轉換成醣^[10]。研究也發現：若在裂解反應過程中加入氯化鋅或碳酸鈉當作催化劑，可以使纖維素在較低之溫度下發生分解。

3. 蒸汽爆裂前處理 (Stream explosion pretreatment)

蒸汽爆裂法是處理木質纖維最常使用之前處理方法，具有能源與化學物需求較低等優點。一般而言，蒸汽爆裂法是將木質纖維原料置於高溫高壓之環境中，然後迅速將壓力減小，使木質纖維原料歷經爆炸性之減壓過程，其所需時間從數秒鐘到數分鐘不等，其間歷經溫度從 160°C 到 260°C、壓力從 0.69 Mpa 到 4.83 Mpa 之變化。影響蒸汽爆裂法之因素有停留時間 (Residence time)、溫度、濕度與原料顆粒大小等^[11]。

4. 高壓熱水前處理 (Liquid hot water pretreatment)

高壓熱水處理法係將木質纖維原料通過經壓縮之熱水。高壓熱水前處理法之處理器有順向式 (co-current)、逆向式 (counter-current) 和流水式 (flow-through) 等三種形式。順向式反應器是將木質纖維原料與水一起於前處理反應器內加熱，並適當控制停留時間。逆向式反應器是將木質纖維原料與水以相反方向流過前處理反應器。水流式反應器是利用熱水流經固定在反應器內之木質纖維原料，同時將溶解於超臨界水之木質纖維原料帶出反應器^[12]。

(二)傳統上離子溶液溶解法前處理

離子液體(ionic liquids)是一種只有陰、陽離子組成的，在 100°C 下呈液態的物質，也被稱為是溫離子液體^[13]。採用已商品化的價格相對低廉的離子液[bmim]Cl 作為纖維素的溶劑，同時對 11 種常見的有機溶劑進行了篩選，從而找出合適的共溶劑。但結果只有乙腈、丙酮、DMSO 和 DMF 既能夠溶解在離子液中，又不影響纖維素在其中的溶解。乙腈(bp.82°C)和丙酮(bp.57°C)的沸點較低，所以只有 DMSO 和 DMF 適合作共溶劑。還原醣收率也相應增加到 95%。利用高效液相

色譜進一步測得，此時葡萄糖及其水解產物 5-羥甲基糠醛的收率分別為 50%和 13%。繼續加大催化劑用量至 2.1 g，水解速度進一步加快，只需要 15min 即可達到最大值，但是還原糖收率略有下降，為 90%左右。所以以離子液 1-丁基-3-甲基咪唑鎧為溶劑，溶解 4%的微晶纖維素，以酸性離子液 1-磺酸丁基-3-甲基咪唑鎧為催化劑，加入 15%的 DMF 作為共溶劑降低體系黏度，從而實現了纖維素的高效均相水解。在 100°C 酸性離子液催化劑用量 0.7 g，水含量 3%的條件下，反應 30 min 即可將微晶纖維水解完全，達到 95%的還原糖，且對於高聚合度的濾紙與棉花也有很好的水解效果^[14]。

纖維素纖維和生物乙醇製備過程中離子液體的應用在一定程度上是相互矛盾的，製備再生纖維素纖維要求得到的纖維素為結晶結構，從而獲得較好的纖維性能；而製備生物乙醇則需要纖維素轉化為無定形纖維素，從而提高纖維素水解速度，但有意思的是在這兩個方面國內外很多研究者同時獲得了成功，因而需要對纖維素在離子液體中的溶解機理進行深入研究，解析纖維素晶態結構的轉變規律及其調控途徑。

到了 2010 年離子液體已成為新一代的纖維素溶劑，隨著基礎研究的進展，其工業應用潛力也日益受到重視。但一些問題仍有待探討：

1. 離子液體的毒性、安全性、生物降解性和生物蓄積性

這些指標對人類和環境的影響急需研究。離子液體的毒性和對環境的潛在影響仍存在很大的不確定性，並不是所有的離子液體都是綠色或無毒無害的，應針對在纖維工業中作為溶劑使用的離子液體，對人體毒性和健康安全性進行評價，發展更加"綠色"的離子液體。

2. 離子液體的不穩定性

雖然大多數離子液體的熱穩定性溫度可高達 200°C，但是文獻報導的數據大多是在氮氣下的熱分解溫度參數，與離子液體實際使用過程中所處的複雜化學環境有著很大的差別。此外，離子液體在 100°C 下長期加熱的降解與分解會導致自身損耗並形成副產品。因此，研究

離子液體在高溫、長時間、多次循環使用等條件下的相對穩定性，監控並減少加工過程中熱降解積累的副產品和發展有效的去除方法也是極需研究的課題。

3. 離子液體的成本

離子液體與纖維素的分離、回收再利用以及廢棄離子液體處理方法的建立等也己成為離子液體在纖維素化學中大規模應用極待解決的關鍵問題之一。

(三)酸水解法

酸水解為現階段應用最為廣泛的水解技術，其作用原理係於高溫下添加鹽酸，利用酸劑釋出的氫離子將半纖維素間的糖苷鍵水解形成單糖。文獻上操作溫度多介於 160~190°C。酸水解法的適用範圍很廣，於木材、農業廢棄物、草本作物等大多數種類的纖維生質原料均有不錯的效果。基於大規模應用上的限制主要包括稀酸腐蝕性、產生發酵抑制物及需要酸鹼中和等問題。以下是學者們所研究的酸水解相關文獻：

在 2007 年 林則施^[15] 等人用稻草以硫酸進行水解，探討不同物化方法對纖維素分解之影響，再將水解出之葡萄糖作為未來乙醇發酵使用。在實驗中，他們將四種不同來源之纖維(稻稈及三種不同商業羧甲基纖維，分別命名為 CMC-0、CMC-1 及 CMC-2)利用 0.2 mol/L H₂SO₄ 分別在沸水浴中 1 hr、120°C autoclaving 20 min 以及未加熱進行水解，結果顯示 5 g/100 mL 稻稈粉經由酸水解及 120°C autoclaving 20 min 可產生最高的葡萄糖量(約 5.6 g/L)。而未經酸處理或未經加熱處理之水解效率明顯較差。

在 2008 年 張金萍 等人^[16] 採用含催化劑的甲酸溶劑體系水解竹細粉，研究了液固比、時間、溫度、催化劑濃度以及水解次數等因素對還原糖得率的影響。試驗結果表明，液固比為 25:1，溫度為 60°C，

水解 6 hr 後，所得還原糖得率達 72.7%。減小液固比、增加水解次數和延長水解時間，還原糖得率可達 60.2%。

在 2008 年 伯永科^[17]、崔海信、劉琪、蔡鴻昌 以甘蔗渣、甜菜粕和甜高粱秸以稀酸水解法可將木質纖維類生物質水解成低聚糖或單糖，再通過生化或化學方法生產燃料酒精、木糖醇和乙酰丙酸等能源化工產品。如何有效的將纖維素水解為葡萄糖等可溶性發酵糖是纖維素轉化為清潔燃料以及化學品乙醇的關鍵。因此，以自行設計的纖維素低濃度酸水解反應裝置為反應器，水解甘蔗渣、甜菜粕和甜高粱秸，考查這三種木質纖維材料的粉碎度、硫酸濃度、金屬鹽類催化劑及其濃度等工況參數對還原糖得率的影響，為製糖殘渣的資源化利用打下基礎。

在 2009 年 王玉高 等人^[18]取烘至恆重的纖維素與原料，稀硫酸充分混合，定溫加熱，冷卻至室溫。採用硫酸作為催化劑，殘餘酸用石灰石處理，防止二次污染，用 98% 硫酸配製 0.8%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8% 和 9% 程度的稀酸溶液進行糖化反應以決定最佳硫酸程度。將水解液轉移到 50 mL 離心管中，離心 10 min(8000 r/min)，將上清液轉移到 100 mL 容量瓶中，所得沉澱用蒸餾水洗滌後再離心，所得上清液一並轉移至定量瓶中，定量，混勻，作為還原糖待測液。結果與分析酸程度的影響，在 180°C、4% 硫酸條件下並用不同程度硫酸處理纖維素原料。80 min、180°C 下硫酸程度與還原糖得率。可知，在 180°C 的反應條件下，4% 硫酸是最佳酸。反應時間的影響 180°C、4% 硫酸條件下反應時間對還原糖得率，隨反應時間的增加而升高。但是關係不是無限的，還原糖得率是一個動態數據，隨著反應時間的延長，纖維素不斷轉化為還原糖，但同時大量的還原糖轉化為副產物，使還原糖得率不斷下降。反應溫度的影響 80 min、4% 硫酸條件下反應溫度對還原糖得率。還原糖得率在 80 min、4% 硫的反應條件下兩種纖維素都是在 170°C 條件下還原糖得率最大。溫度的影響

度較低($<35^{\circ}\text{C}$)時的主要產物是纖維的水解產物，包括單醣(葡萄糖和果糖)和低聚醣(纖維醣六醣、纖維五醣、纖維四醣、纖維三醣)。

在2009年吳柏昀^[19]以甘蔗渣為原料，使用黑曲黴(*Aspergillus niger*)進行液態發酵產檸檬酸。由於直接使用未處理之甘蔗渣做為碳源利用效果並不佳，藉由稀酸水解法可將甘蔗渣中半纖維素水解釋放出可利用之單醣。另外進行二次酸水解可以提高醣濃度，然而對微生物具有抑制現象的有害物質乙酸、5-羥甲基糠醛(HMF)以及糠醛(Furfural)等亦隨之提升，其中乙酸及5-羥甲基糠醛(HMF)已達到抑制菌體生長濃度值，為主要抑制菌體生長的有害物質。

在2010年林俊雄^[20]研究農業廢棄物稻穀液化利用，把稻穀照前敘述的條件，並配成10Wt%濃度下，反應五分鐘，則產生17.12 Wt%葡萄糖和48.15Wt%碳渣，其中葡萄糖產率略比纖維素的22.0 Wt%為低，然比熱裂解的10.1 Wt%為高，表示水相液化回收可回收較多有用的產物。至於碳渣產率比纖維素的35.1 Wt%較多13 Wt%，因穀殼含有20 Wt%左右木質素50~60 Wt%纖維素，相對的木質素不易分解而變成碳渣有關。至於 C_2 產物中亦有如醋酸、乙醛、乙二醇、環氧乙烷、和乙醇等化合物。當在反應液內加3.3 Wt%鹼如 HCOONa 、 NaOH 、 Na_3PO_4 等，則可把葡萄糖產率提升至20 Wt%以上，因此若能以葡萄糖回收基礎，在做石化原料探討配合利用為目標，並可取代以石油為原料，且不需經劇烈氧化作用，直接回收高價石化原料，如 C_2 和 C_5 等產物。以纖維素為主成分農、林產廢棄物，可利用水相熱化學處理方法與最新分離技術，先回收葡萄糖作為基礎原料，再依序裂解反應機構直接回收 C_2 脂肪屬和 C_5 雜環屬石化原料以彌補石油不足。環氧乙烷既為碳水化合物熱處理中之化學活性高中間物，其對農產品於熱加工處理產生副作用影響，值得注意探討。

(四) 酵素水解法

纖維素分解酵素主要是把生質中的聚合醣分解為可發酵的單糖，是生質酒精發酵的首要步驟。包括液化和醣化步驟的技術已相當成熟，纖維素的分解酵素是製造纖維酒精的主要成本所在。

纖維素酶並不是單一物質其主要成分為內切型纖維素分解酵素(Endo-1, 4- β -D-glucanase)、外切型纖維素分解酵素(Exo-1, 4- β -D-glucanase)以及 β -葡萄糖苷酵素(β -1, 4-D-glucosidase)。酶水解其缺點是：1. 所需時間長 2. 酶生產成本高所以目前無法較大規模的推廣^[21]。

在 2001 年 楊芳鏘^[22] 等人以 Alcalase、Neutralse 及 Bromelain 等 3 種不同酵素進行水解試驗，發現其水解程度順序為: Alcalase > Bromelain > Neutralse，其水解度分別為 16%、12% 及 9%。水解曲線皆於 3 小時後趨於平緩，而在其官能性的比較上，溶解度及乳化能力以 Alcalase 的 90.3% 及 39% 最佳，而 Bromelain 則在起泡能力上具有最大的增加幅度 135%。苦味程度則以 Alcalase 最苦，Bromelain 與 Neutralse 接近。經酵素水解後的黃豆蛋白質水解物，其營養價值皆有所改善，而必需胺基酸的組成比例除甲硫胺酸(Met)及離胺酸(Lys)降低，其餘皆有所增加。雖然 Alcalase 的水解效果較佳，且對必需胺基酸組成的改良上，也比其他兩種酵素略好，但在具有降低膽固醇效用之甘胺酸(Gly)及精胺酸(Arg)的組成上，卻明顯比不上 Bromelain 及 Neutralse，其中又以 Bromelain 能分別增加 0.37% 及 1.18% 最具潛力。

在 2005 年 詹小明 等^[23] 人在玉米蕊酸法提取木糖，在工業中採取了加入結晶，冷卻結晶法，最終木糖固形的產率 18~21%，純度在 95~98%。前處理方法使用鹼處理取 100 g 玉米蕊，按固液比 1:8 與 2% 氫氧化鈉溶液混合，室溫下反應 24 小時，過濾，將纖維素殘渣洗至中性。此殘渣含纖維素 64.7%，半纖維素 64.7%，半纖維素 9.1%，木質素 13.9%，其他 12.3%。酸處理取 100 g 玉米蕊按固液比 1:8 與 1% 硫酸溶液混合，110°C 下反應 3 小時，過濾，將殘渣洗至中性。

此殘渣含纖維素 57.82%，半纖維素 5.01%，木質素 21.20%，其他 15.97%。酶液，纖維素酶液，每毫升含 25 個濾紙酶活力國際單位；纖維二糖酶液，每毫升含 5 個纖維二糖酶液國際單位。測定方法，濾紙酶活力和纖維二糖酶液活力國際方法測定，外切型以水解脫脂棉的活力表示，內型 β -葡聚糖酶採用甲基纖維素鈉為底物測定活力。還原糖含量，採用 3,5-二硝基水楊酸法測定。纖維水解得率計算：水解得率 = 還原糖 \times 0.9 / 底物中纖維素及半纖維素總量 \times 100%。纖維素酶吸附實驗，在 500 mL 三角瓶中加入 30 g 經前處理的底物，按 15 FPIU 的酶用量加入纖維素酶液，調節 pH 值至 4.8，最終底物質量分數為 10%，然後在 50°C 下恆溫震盪反應，靜置取樣，測定酶解液中 C₁ 酶、CMC 酶和 CB 酶 3 個酶活。纖維底物上纖維素酶不同組份吸附量以各自的相對酶活力表示：吸附酶量 = (初始狀態酶活 - 酶解液中酶活) / 初始狀態酶活 \times 100%。纖維素酶回收復用吸附實驗，取 10 g 檢處理玉米蕊纖維底物，按 15 FPIU 的酶用量加入纖維素酶液，至反應體為 100 mL (底物質量分數為 10%)，在 pH 值 4.8、50°C 下酶解 48 小時後，濾去糖液，保留纖維殘渣，10 g 新鮮底物，並添加適量酶液和水，使得總體保持為 100 mL。pH 值 4.8、50°C 下繼續酶解 48 小時，如此循環。影響纖維素酶吸附主要因素，玉米蕊為酶解底物，分析 20 和 100 目的吸附差異。100 目玉米蕊的 C₁ 酶和 CMC 酶吸附量較於 20 目的高，分別 95% 和 98%。由於玉米蕊力度小，表面積大，纖維底物表面吸附纖維素酶的機率也隨之增大。

在 2007 年 林怡君^[24] 以 DNS (dinitro-salicylic acid) 還原糖測定法確認木黴菌 (Trichoderma viride) 幾丁質酵素誘發高峰為第四天。取第四天之誘發粗幾丁質水解酵素 (crude chitinase) 與市售纖維素水解酵素 (cellulase) 及市售溶菌酶 (lysozyme) 水解幾丁聚糖，發現水解三小時，去乙酰度 80% 之幾丁聚糖 (DD80) 黏度會由 403.8 cp 下降至 40 cp 以下，而去乙酰度 92% 之幾丁聚糖 (DD92) 其黏度則由 367.2 cp 下降至 55 cp 以下，而 DD92-CHlysDD80-CHlysDNS 變化很

少，DD92-CHcel 及 DD80-CHcel 在四至五天時 DNS 趨於平緩，六天之後 DNS 又有上升之情形。DD92-CHtri 及 DD80-CHtri 之 DNS 則是隨著水解天數而有逐漸上升之趨勢。幾丁聚醣水解物會因其分子量及去乙酰度而具有不同的抗菌效果。DD80 及 DD92 未水解時，於中性溶液下溶解度差且分子量較大，對於抑制金黃色葡萄球菌 (*S.aureus*) 之效果 (MIC 400~800 ppm) 大於水解物 (MIC > 800 ppm)。而對於大腸桿菌 (*E.coli*) 則是部分 III 水解產物之抑菌效果 (MIC 50 ppm) 略高於未水解者 (MIC 100 ppm)。目前發現對於 *S.aureus* 有抑制但不會致死，而對於 *E.coli* 則具有良好的殺菌效果。而不同酵素的水解產物也因水解機制有所差異，產物分子量較小的 DD92-CHcel-1day 及 DD80-CHcel-1day 產物需 200 ppm 才具有抑制 *E.coli* 的效果，但適度水解的 DD92-CHtri 及 DD80-CHtri 產物則只需 50 ppm 即可抑制 *E.coli*。而 lysozyme 水解之產物，其抑菌情形則以 DD80-CHlys 較佳，只需 50 ppm 即可抑菌，但 DD92-CHlys 與未水解的差異不大。

在 2008 年 李靜宜 等人^[25]選用 α -纖維素、濾紙、微晶纖維素 AvicelPH101 與羧甲基纖維素等纖維材料作為原料進行纖維素水解的研究。由纖維素生產酒精須經數個步驟達成：首先纖維素在纖維素酶催化下水解成纖維二醣，纖維二醣再由 β -葡萄糖酶分解成葡萄糖，最後為生物將葡萄糖發酵成酒精。纖維素酶的催化能力隨著纖維素的來源與結構不同及纖維二醣的存在而改變。研究分別在纖維二醣的存在與不存在的狀況下進行水解初速率的量測，建立描述纖維二醣抑制作用的動力學模型。利用 Michaelis-Menten 動力學模式模擬纖維素分解與纖維二醣抑制作用，以作為後續研究的參考。

在 2008 年 劉碩惠 等人^[26]研究分別在纖維二醣的存在與不存在的狀況下進行水解初速率的量測，建立描述纖維二醣抑制作用的動力學模型。利用 Michaelis-Menten 動力學模式模擬纖維素分解與纖維二醣抑制作用，求出以纖維素酶水解濾紙的動力學參數 K_m, c 、 K_m, g 、 $V_{max, c}$ 、 $V_{max, g}$ 和 K_i, b 分別為 $39.4 \text{ gL}^{-1}\text{h}^{-1}$ 、 $13.0 \text{ gL}^{-1}\text{h}^{-1}$ 、

7.76 gL⁻¹ h⁻¹、2.09 gL⁻¹ h⁻¹ 和 29.83 gL⁻¹ h⁻¹。在濾紙、微晶纖維素 Avicel PH101、羧甲基纖維素以及 α -纖維素四種纖維材料的反應時間曲線中，纖維材料的濃度持續下降，纖維二醣濃度隨著反應時間進行，先是快速增加，在約 6 小時之後達最高值，之後漸漸降低，而葡萄糖濃度則是持續增加。基質消耗速率依序為微晶纖維素 Avicel PH101 最高，濾紙次之， α -纖維素第三，羧甲基纖維素最小。羧甲基纖維素的水解速率最小可能是因為羧甲基纖維素並非纖維素酶的天然基質，並且僅內切型纖維素酶對非晶形羧甲基纖維素有水解作用的緣故。纖維材料的結晶度與酵素可及比表面積會影響纖維素酶催化纖維材料的水解，但其影響性需更進一步評估。

在 2011 年 段國仁 等人^[27] 拿市售榨完果汁後的柳橙皮撕成小塊，至於鐵盤於 70°C 烘箱烘烤 48 小時，使水分及部分精油發揮，待乾燥後，使用研磨機將柳橙皮磨成粉狀，以 40 mech 之篩網過篩。首先配製 10% 柳橙皮水懸浮液 100 mL，在震盪反應器轉速 150 rpm 震盪 10 分鐘，溶出水溶性的醣，接著以離心機將為溶出的殘渣離心，烘乾水不溶性的殘渣，烘乾秤重，由 16 此推算柳橙皮中可溶性成分的重量。台灣柳橙皮經過前處理後，結果顯示確定有 61.2% 的乾基是可溶於水即被酵素水解出來，有 38.8% 是無法利用的物質，不可溶半纖維素、木質素以及果膠。胡蘿蔔渣水解與成分分析，胡蘿蔔渣是取市售的胡蘿蔔利用果汁機榨汁後，在 70°C 烘乾備用，並通過 40 mech 之篩網過篩裝袋，置於室溫保存。用二次水配製 100 mL，5% (w/v) 的胡蘿蔔渣水洗液，以磁石慢速攪拌 60 分鐘，離心，取出上清液及沉澱物。將沉澱物用二次水回溶定量至 100 mL。將上清液及沉澱液分別加入 Accellerase100 (15 FPU/g dry matter) 進行纖維素水解酵素反應。添加不同劑量的果膠水解酶對胡蘿蔔渣進行水解，反應 48 小時最後的葡萄糖與半乳糖的濃度可以發現若不佳果膠水解酶，半乳糖的濃度，半乳糖的濃度只有 5.2 g/L，加入 1 倍劑量的果膠水解酶，則半乳糖的濃度馬上提高。

在物理性或化學性前處理要將木質素打開讓水解液能容易碰觸纖維素都有一定困難點，而在水解方面不是要在高溫下水解就是要把水解時間拉長，可是用這些方法其還原糖產率還是相當的低。

第三章 實驗材料與方法

3.1 實驗器材

編號	器材名稱	數量	編號	器材名稱	數量
1	粗秤天平	1	11	滴定管	4
2	精秤天平	1	12	玻棒	4
3	加熱器	1	13	刻度吸量管(5mL)	2
4	燒杯 (250mL)	4	14	試管	20
5	定量瓶 (100mL)	2	15	試管架	1
6	定量瓶 (250mL)	16	16	錐形瓶	8
7	漏斗	4	17	滴定管架	4
8	藥勺	4	18	安全吸球	2
9	溫度計	4	19	量筒 (10mL)	2
10	玻璃滴管	2	20	量筒 (100mL)	2

3.2 實驗藥品

編號	藥品名稱
1	氫氧化鈉
2	葡萄糖
3	鹽酸
4	Z005 離子溶液
5	酒石酸鉀鈉
6	硫酸銅

3.3 實驗程序

3.3.1 水解程序:

配製離子溶液 Z005 10 mL 移至大試管→加入鹽酸→秤取棉花放入大試管→水解反應(溫度、時間)→冷卻→以斐林試劑分析還原糖。

秤取的棉花分別放入大試管中，配製離子溶液 Z005 並加入 10 mL 至大試管中，攪拌至棉花呈現黏稠狀的透明溶液，依實驗條件分別加入定量的濃鹽酸於訂定的溫度及時間進行加熱水解，在水解期間須不斷地攪拌，水解完成後以斐林試劑測定還原糖的含量。

3.3.2 還原糖化驗程序:

配製斐林試液甲、乙液→標定求 R 值→還原糖的樣品測定。

3.4 測定還原糖^[28]

3.4.1 斐林試劑的配製與標定

A. 斐林試劑的配置:

斐林試劑甲液配製:秤取 6.92 g 硫酸銅,溶於水中並稀釋至 100 mL, 靜置 48 小時,用濾紙過濾後備用。

斐林試劑乙液配製:分別秤取酒石酸鉀鈉 34.6 g 和氫氧化鈉 10 g, 溶於水中並稀釋至 100 mL, 靜置 48 小時,用濾紙過濾後備用。

B. 斐林試劑的標定:

精秤取在 105°C 烘乾至恆重後冷卻置於乾燥器內的分析級純葡萄糖 0.8 g, 以蒸餾水溶解, 移入 250 mL 容量瓶中並稀釋至刻度, 搖勻。用移液管分別吸取斐林試劑甲、乙液各 5 mL 和蒸餾水 20 mL 於 150 mL 錐形瓶中, 以電熱板加熱至沸騰, 將上述葡萄糖溶液置於 25 mL 滴定管中, 滴定至藍色接近消失時, 加入 1% 的亞甲基藍指示劑 2 滴, 繼續用葡萄糖溶液滴定至藍色剛好消失。此操作須在 1 分鐘內完成。據

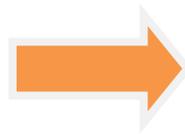
此滴定之葡萄糖溶液體積計算 R 值 (10 mL 斐林試劑相當於葡萄糖的質量)(R 值計算方式詳見附錄一)。

3.4.2 樣品中的還原糖測定^[28]

用移液管分別吸取斐林試劑甲、乙液各 5 mL 和蒸餾水 20 mL 於 250 mL 錐形瓶中，以電熱板加熱至沸騰，以糖樣稀釋液滴定斐林試劑，滴定至藍色接近消失時，滴定的流程如圖 3：加入 1% 的亞甲基藍指示劑 2 滴，繼續滴定至藍色剛好消失。此操作須在 1 分鐘內完成。根據樣品之還原糖濾液消耗的體積計算還原糖含量。



過濾棉花溶解液



棉花濾液



滴定至藍色消失成微紅色



稀釋至 250 mL

圖 3 過濾及檢測還原糖示意圖

還原糖計算公式^[28]：

$$R = W G / V$$

$$\text{還原糖(\%)} = (R \times V / W \times G) \times 100\%$$

R=10 mL 斐林試劑相當於葡萄糖的質量(g)

V=葡萄糖(醱樣)定容量體積(mL)

W=葡萄糖(棉花)溶液消耗的體積(mL)

G=葡萄糖(醱樣)質量(g)

註：1.還原糖含量計算例詳見附錄二

2.還原糖是指分子中含有游離醛基的單糖或含有游離醛基的雙糖，具有還原性的糖類，如葡萄糖、果糖、乳糖、麥芽糖。

第四章 結果與討論

4.1 溫度對棉花溶解度的影響

表 1 溫度對棉花溶解度的影響

溫度	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
棉花溶解 (g)	0.0143	0.0201	0.0318	0.0725	0.1199
溫度	70°C	80°C	90°C	100°C	
棉花溶解 (g)	0.1411	0.1731	0.2158	0.2582	

註:原料:棉花、Z005 離子溶液：10 mL；加熱時間:15 min

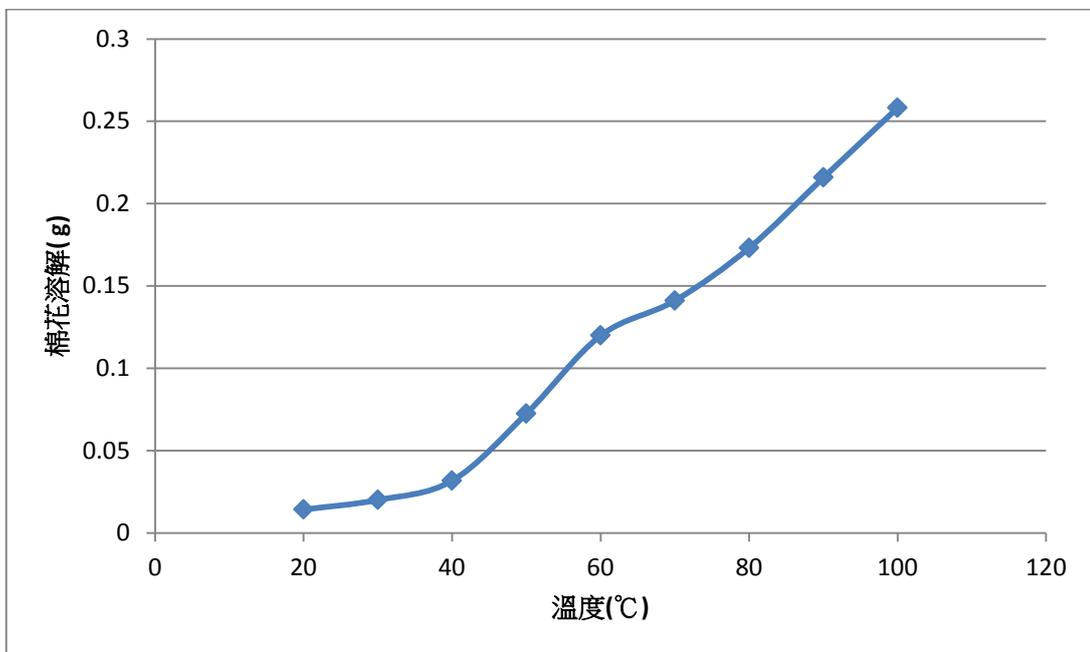


圖 4 棉花溶解量與溫度的關係

當棉花纖維加入離子溶液 Z005 且未加入鹽酸時，棉花並未立即溶解變稠，而在持續攪拌及加熱的情況下才逐漸溶解，這說明了棉花纖維的結晶並未立即被離子溶液瓦解；表 1 說明了在溫度越高的情況下，能夠溶解較多的棉花；在 100°C 時 10 mL 的 Z005 能夠溶解的棉花有 0.2582 g。圖 4 呈現的是棉花溶解量與溫度的關係，由此實驗可以知道溫度越高對棉花的溶解量是很有幫助的。

纖維素之間原本是由 OH 與 OH 之間的氫鍵吸引著，但是在加入離子溶液後，由 A、D 取代 OH 與 OH 間的氫鍵，瓦解纖維素的結晶構造，進而起水解反應。圖 5 呈現的是棉花纖維之間的氫鍵被藥劑破壞的示意圖。

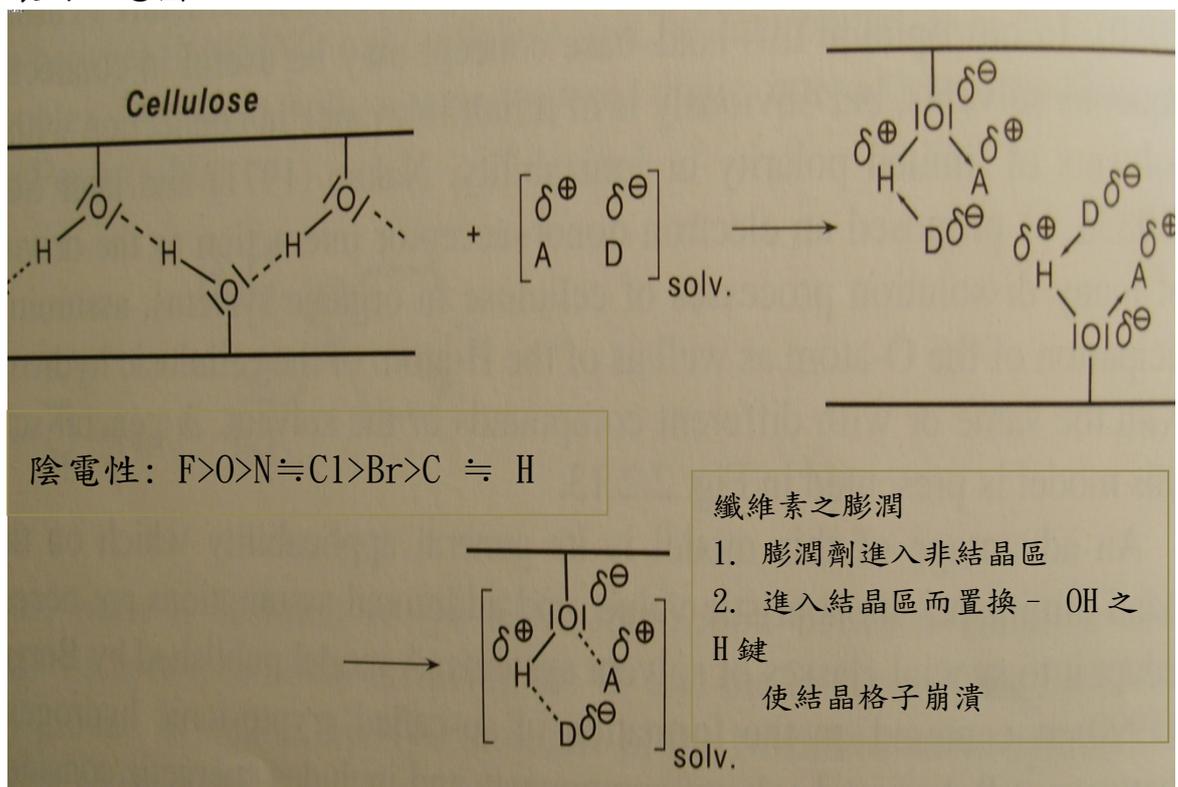


圖 5 離子溶液破壞纖維素分子間的氫鍵示意圖

4.2 離子溶液及鹽酸的添加量對棉花纖維溶解的影響

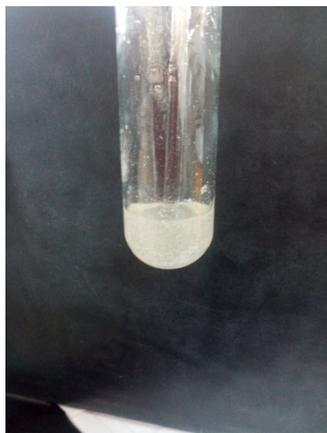
表 2 離子溶液及鹽酸添加量對棉花纖維溶解的影響

編號	A1	A2	A3	A4	A5	A6
鹽酸(mL)	0.10	0.10	0.25	0.25	0.40	0.40
Z005 (mL)	0	10.0	0	10.0	0	10.0
H ₂ O(mL)	10.0	0	10.0	0	10.0	0
棉花 溶解(g)	---	2.49	---	2.84	---	3.03
成品 照片						

註：HCl 35%；加熱時間：40 min；加熱溫度：100℃；---：表示棉花未溶解

表 2 所顯示的是棉花在加入鹽酸的離子溶液 Z005，觀察結晶瓦解的結果。由表 2 的 A6 發現，在 0.4 mL HCl 的情況下於 100℃ 水解 40 分鐘後，可溶解的棉花纖維量最大。在溶解初期棉花溶液的黏度很大，但持續加熱後，黏度逐漸下降，最後得到淡黃色的溶液。

相對的 A1、A3 及 A5 使用的是純水 10 mL，並未使用離子溶液 Z005，所以並未溶解任何棉花，由此可知離子溶液 Z005 對棉花纖維的瓦解是很有幫助的。



前處理後，液體呈透明膠狀

加入鹽酸加熱水解



水解後，膠狀變稀，加熱越久或酸越多顏色就越深。

圖 6 棉花纖維之水解前後比較圖

將棉花加入離子溶液 Z005 後，加熱攪拌溶解至半透明黏稠狀，再加入鹽酸繼續加熱攪拌開始水解，液體顏色會由半透明逐漸變黃到深褐色甚至變黑，水解液也會由黏稠轉稀(如圖 6)。

4.3 棉花一次及逐次添加對棉花溶解與水解的影響

表 3 棉花一次/逐次添加對棉花溶解與水解的影響

編號	A7	A8
溶解時間(min)	40	25
溶解方式	一次加入	逐次加入
成品照片		
還原糖(%)	76.32	84.18

註：溫度:100°C；HCl: 35% 0.60 mL；離子溶液 Z005：10 mL；棉花：
3.000 g

表 3 實驗是在觀察一次性及分段性加入棉花，對棉花纖維結晶的瓦解速度和水解成還原糖的影響。在 A8 可以看到分段加入棉花，棉花纖維的瓦解速度較快，還原糖較多；相反，在 A7 一次加入的棉花，棉花纖維瓦解得較慢，還原糖較少。

4.4 加熱時間對棉花纖維瓦解及水解的影響

表 4 棉花纖維於離子溶液中加熱時間對還原糖的影響

編號	A9	A10	A11	A12	A13	A14
時間(min)	5	10	20	30	40	80
成品照片						
還原糖(%)	30.60	31.57	36.36	42.57	54.91	68.97

註：棉花：3.000 g；溫度：100°C；HCl：35% 0.30 mL；離子溶液 Z005：
10 mL

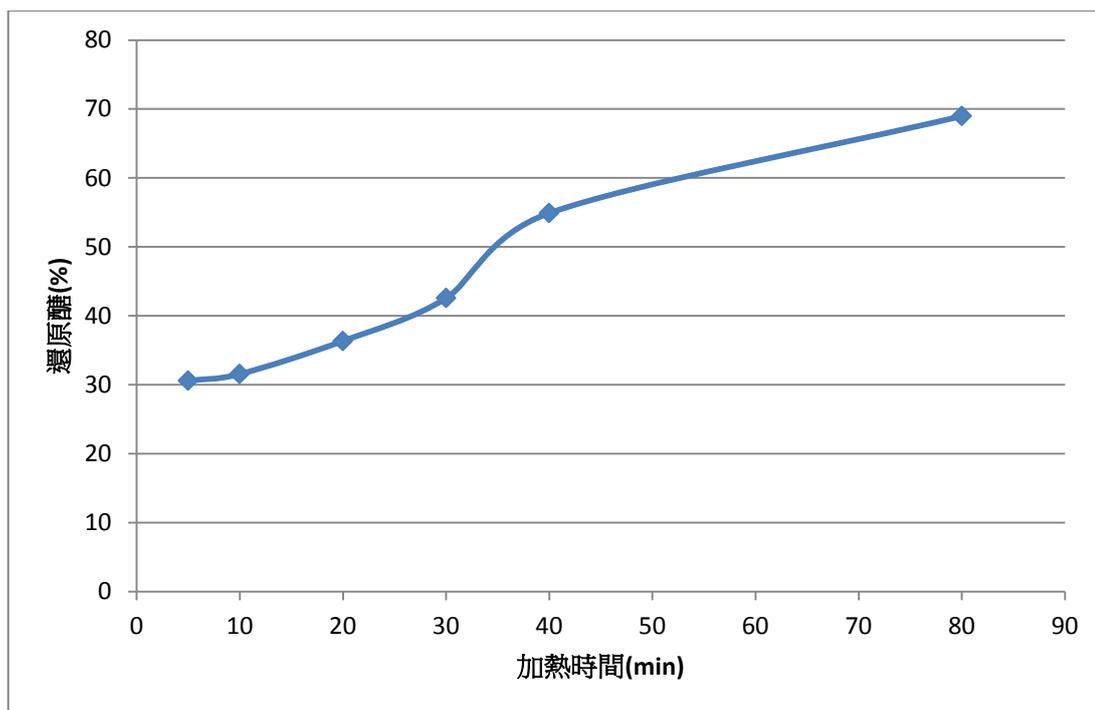


圖 7 加熱時間對還原糖的影響

表 4 探討的是在不同的加熱時間對棉花纖維瓦解及水解的影響，由實驗發現加熱時間越高，顏色會變深，且溶液的黏稠度會變得越稀。由 A9 可以發現，只加熱 5 分鐘時，顏色較淡也較濃稠，還有些許的棉花纖維還未溶解，因此還原糖較低；反之，在 A14 中的棉花加熱 80 分鐘，顏色較深且溶液也較稀，得到的還原糖最高(68.97%)。

圖 7 呈現的是加熱時間對還原糖的影響，由此可知加熱時間越長，棉花纖維較容易溶解，水解液的顏色也越深，由水解而得到的還原糖也較高。

4.5 加熱溫度對棉花纖維瓦解及水解的影響

表 5 加熱溫度對棉花纖維瓦解及水解的影響

編號	A15	A16	A17	A18
溫度	30°C	60°C	80°C	100°C
成品照片				
還原糖(%)	17.23	31.88	42.11	61.05

註：棉花：3.000 g；加熱時間:50 min；HCl:35% 0.30 mL；離子溶液 Z005：10 mL

表 5 說明離子溶液加入鹽酸後，在不同的溫度下對棉花纖維水解的影響，由實驗可以發現在 30°C 時(A15)，棉花較難溶解且纖維呈現塊狀，顏色也較淡，還原糖也較低，只有 17.23%；相對的，A18 在 100°C 時，棉花已經完全溶解，顏色呈現黃褐色，得到的還原糖最高 (61.05%)。

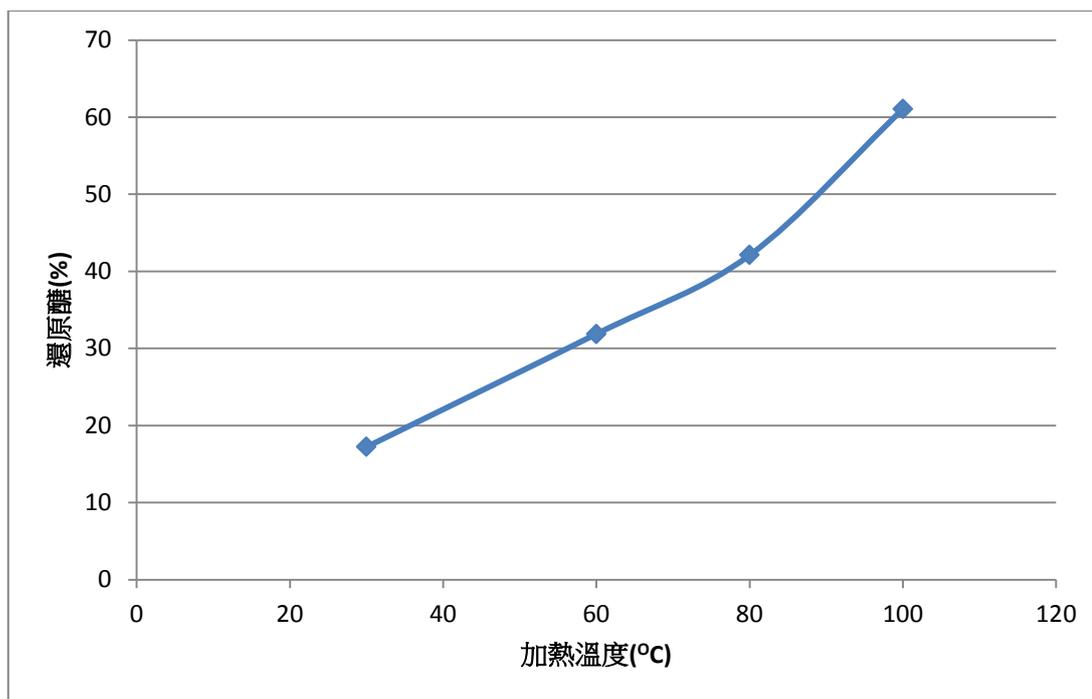


圖 8 加熱溫度對還原糖的影響

圖 8 呈現的是加熱溫度對還原糖的影響，由此可知溫度越高，棉花纖維較容易溶解，水解液的顏色也越深，溶液也較稠，由水解而得到的還原糖也較高。

第五章 結論

本研究探討棉花纖維在自行調配的離子溶液 Z005 中瓦解其結晶構造進而以鹽酸水解得到還原糖，根據實驗結果得到的結果歸納如下：

1. 離子溶液 Z005 可瓦解棉花纖維的結晶構造，且溫度越高溶解量越大。
2. 水解時間會影響醱液的色澤及還原糖含量，以加熱 25 分鐘時之還原糖 84.18% 為最高。
3. 水解反應的溫度、時間及鹽酸的濃度會直接影響棉花纖維的水解效率。
4. 攪拌下，在離子溶液中分段加入棉花纖維，可增加棉花的溶解量。

第六章 參考文獻

1. 蔡俊宇，利用棉花纖維素酸化降解醣為基質進行生物產氫
Fermentative hydro gen production by the sugars from acid hydrolysis
of cotton cellulose materials，逢甲大學化學工程學系碩士論文，
(2009)
2. <http://zh.wikipedia.org/wiki/%E7%BA%A4%E7%BB%B4%E7%B4%A0>，纖維素的特性
3. 張嘉修、賴世杰、鄭捷、倫羅泳，生質資源與能源專輯纖維酒精之技術開發中與展望，纖維科素學與技術，21 卷第 1 期 7 月
(2010)
4. http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?page_id=17，科學
Online - 科技部高瞻自然科學教學資源平台
5. 王玉高，纖維素水解的研究進展，化工時刊，中國礦業大學化工
學院，5 月(2009)
6. 古森本，生質能源作物之開發與潛力，農業生技產業資訊網，第
13 期，(2008)
7. <http://www.taifer.com.tw/taifer/tf/054004/40.html>，資訊交流站
8. 纖維乙醇之技術與文獻探討 Version 12.分享 • 跨越門檻與障礙，8
月(2007)
9. 劉鴻澤、李長翰、薛稚霖，「植物纖維於離子溶液中的溶解探討」，
學士論文，修平科技大學化學工程系
10. 王玉高、趙煒、貢士瑞、許文娟、盛晨，「纖維素水解的研究
進展」，中國礦業大學化工學院
11. 蔡承佳、李志文、許惠茹、陳勁中，「木質纖維廢棄物酵素醣化
技術之開發」，台灣中油股份有限公司綠能科技研究所
12. 王風芹、汪媛媛、謝慧、宋安東，木質纖維水解醣制取的研究，
纖維科素科學與技術，3 月(2013)
13. 姜鋒等酸性離子液中纖維素的水解，催化學報(Chinese Journal of

- Catalysis) 中國科學院大連化學物理研究所, 催化基礎國家重點實驗室, 遼寧、大連 116023, 第 30 卷, 第四期, 4 月(2009)
14. 劉歡、魏曉奕、李勳華、李特、王飛 離子液體回收的研究進展 纖維素科學與技術, (Journal of Cellulose Science and Technology), 中國熱帶農業科學院農產品加工研究所, 華中農業大學, 食品科學技術學院, 21-2(2013)
 15. 林則菴、江家宏、周建嘉、曾冠菁、陳翼翔、何志鴻、吳建一, 以酸水解稻稈及羧甲基纖維素作為乙醇發酵之碳源, 大葉大學生物產業科技學系, (2007)
 16. 張金萍、周本智、王敬文、杜孟浩, 竹材纖維甲酸水解產糖的研究, 纖維素科學與技術期刊, 20-4 (2008)
 17. 伯永科、崔海信、劉琪、蔡鴻昌, 基於稀酸水解法的製糖殘渣纖維素糖化研究, 中國農業科學院農業環境與可持續發展研究所, (2008)
 18. 王玉高, 稀硫酸水解對轉化率的研究, 纖維素水解的研究進展, 化工時刊, 23-5 (2009)
 19. 吳柏昀, 探討 *Aspergillusniger* 利用甘蔗渣生產檸檬酸之研究, 國立中央大學化學工程與材料工程研究所, 碩士論文, (2008)
 20. 林俊雄, 纖維素水相液化回收高價石化原料, 替代能源及技術專輯, 化工技術期刊, 7-10 (2010)
 21. 王玉高、趙煒、貢士瑞、許文娟、盛晨, 纖維素水解的研究進展, 中國礦業大學化工學院江蘇徐州, 化工時刊, 23-5 (2009)
 22. 楊芳鏘、陳志雄、楊明哲, 以酵素水解法生產黃豆蛋白質之研究—不同酵素水解效果之比較, 東海大學化學工程研究所, 東海學報 42 卷(2001)
 23. 詹小明、夏黎明, 林產化學與工業纖維素酶在玉米蕊上的吸附及水解作用, 浙江杭州化工時刊, 25-3(2005)
 24. 林怡君, 以酵素法產製之幾丁聚糖水解物特性及其抗菌活性之研

- 究，國立宜蘭大學食品科學系，碩士論文，(2007)
25. 李靜宜、劉碩惠、賴君怡、林宛萱、吳博恩、鄭明宏，纖維材料水解反應動力學之研究，工學院化工系，(2008)
 26. 劉碩惠、賴君怡、林宛萱、吳博恩、鄭明宏，纖維材料水解反應動力學之研究，明新科技大學校內專題研究計畫成果(2008)
 27. 段國仁，柑橘皮與胡蘿蔔渣生產酒精之探討，化工與生物科技專輯，化工技術，19-7(2011)
 28. 鄧宇，澱粉化學品及其應用，材料科學與工程出版中心，第3版，P60，(2002)

附錄一 斐林試劑標定

程序：配製斐林試液甲、乙液→葡萄糖 0.8 g 定量到 250 mL→葡萄糖液倒至 50 mL 滴定管備用→甲、乙液各取 5 mL 和 25 mL 蒸餾水到錐形瓶加熱至沸騰(配製數瓶)→開始滴定並且重複滴定→計算出 R 值(10 mL 斐林試劑相當於葡萄糖的含量)。

表 6 斐林試劑標定

編號	B1	B2	B3
滴定體積(mL)	14.20	13.80	14.00
R(g/10mL)	0.0460	0.0447	0.0454
平均(g/10mL)	0.0453		

註：葡糖糖：0.80 g 定量：250 mL

$$R=W G / V$$

R=10 mL 斐林試劑相當於葡萄糖的質量(g)

V=葡萄糖定容量體積(mL)

W=葡萄糖溶液消耗的體積(mL)

G=葡萄糖質量(g)

編號 B1 的數據：R=14.20×0.80 / 250=0.0460(g/10 mL)

編號 B2 的數據：R=13.80×0.80 / 250=0.0447(g/10 mL)

編號 B3 的數據：R=14.00×0.80 / 250=0.0454(g/10 mL)

附錄二 還原糖計算

利用葡萄糖具有還原性的半縮醛末端能把斐林試劑中的硫酸銅氧化成亞硫酸銅的紅棕色沉澱。將樣品中的纖維素用酸水解成具有還原性的單糖，然後依還原糖的測定方法，在加熱條件下，用樣品溶液直接滴定標定過的斐林試劑(鹼性酒石酸銅溶液)，然後根據樣品液消耗的體積計算還原糖含量。以表 4 為例列出詳細的計算式如下：

編號	A9	A10	A11	A12	A13	A14
滴定體積 (mL)	12.33	11.73	10.37	8.80	7.63	5.70
還原糖(%)	30.60	31.57	36.36	42.57	54.91	68.97

註：棉花：3.000 g；溫度：100°C；HCl:35% 0.30 mL；離子溶液 Z005：
10 mL

$$\text{還原糖(\%)} = (R \times V / W \times G) \times 100\%$$

計算式如下：

$$\text{編號 A9 的數據：} (0.0453 \times 250 / 12.33 \times 3.000) \times 100\% = 30.60\%$$

$$\text{編號 A10 的數據：} (0.0453 \times 250 / 11.73 \times 3.000) \times 100\% = 31.57\%$$

$$\text{編號 A11 的數據：} (0.0453 \times 250 / 10.37 \times 3.000) \times 100\% = 36.36\%$$

$$\text{編號 A12 的數據：} (0.0453 \times 250 / 8.80 \times 3.000) \times 100\% = 42.57\%$$

$$\text{編號 A13 的數據：} (0.0453 \times 250 / 7.63 \times 3.000) \times 100\% = 54.91\%$$

$$\text{編號 A14 的數據：} (0.0453 \times 250 / 5.70 \times 3.000) \times 100\% = 68.97\%$$

編後感言

在石化能源漸漸減少的現在，尋找替代能源是目前必然的趨勢，如：風力、太陽能、地熱、生質能等。本專題是使用纖維素較多的棉花為原料進行水解實驗並檢驗其還原糖的含量。實驗開始前，劉仁煥老師首先教導我們如何找有關纖維素水解的技術相關文獻，閱讀後要講解給老師聽，這方面老師的要求非常嚴格，否則是不會讓我們開始做實驗的；老師會針對講解及我們不懂的地方補充說明，讓我們了解到纖維素水解的相關原理及實驗內容，加深我們這次要做的專題有一定程度的概念。

這一次的專題裡，有很多東西都跟以往實驗課所接觸的東西不太一樣，更具學理上較艱深的知識；這次實驗除了有組員不小心打破器材外，過程都還算順利，出來的數據也很不錯，但在之後的文書及結果整理，真是考倒我了，不但格式要完美，實驗的論述也要圓潤滑順，絕對不能有一絲瑕疵。這都是我以往所沒有接觸過的東西，要不是沒有老師不厭其煩的講解、細心的叮嚀及糾正，我們也不會有如此完整的結果。

最後感謝 劉仁煥 指導老師在專題實驗過程中的細心教導，以及對專題書面報告的指導，使我受益良多，僅此獻上最深最深的敬意。也感謝組員 林杰毅、陳宣佑、余卓諺 的合作，才能使這次的專題順利完成。

組長：陳威程

在這能源越來越枯竭的時代，因應方案就是尋找新的替代能源，如：風力、太陽能、地熱、生質能。我們做的專題是使用棉花作為原料，從中進行水解並檢驗其還原糖的含量。實驗前，劉仁煥老師要求我們去搜尋閱讀相關的資料及文獻，並且每隔一禮拜須說明講解給他聽，老師還會從中補充說明，加深我們對纖維素水解的概念，其用意就是要我們真正了解做此專題的目的。

當我們對纖維素水解有一定的認識之後，老師開始告訴我們實驗目標及方法，聽完之後，以為開始實驗會很快就完成結束了，但是在做實驗過程中，才知是非常耗費時間的，加上我一開始因參加技能檢定考試，因此在一開始無法共同參與，對於組員蠻不好意思的。

不過在這之後，有去向組員詢問討教，之後也慢慢進入狀況。不同濃度的藥劑，不同的反應時間，必須控制適當及進行繁瑣的操作步驟，需要觀察其中變化，將細節紀錄下來，每個步驟及環節都不能輕忽，要細心的觀察，耐心等待，過程中雖然真的很累，但大家都努力完成。

實驗中學習到了很多，如：做事要確實、用心，需要安排有一定的進度，老師所交待的事情都要如期完成，一點一滴的累計實驗經驗及成果，遇到不懂的地方要學會主動發問，瞭解問題所在，解決問題，從實驗中找到成就感是我最大的收穫。

最後感謝 劉仁煥 指導老師在專題實驗過程中的指導，以及對專題書面報告製作上的教導，使我真的受益良多。同時感謝本組 陳威程、陳宣佑 及 余卓諺 大家互相合作，使得本專題能夠順利完成。

組員：林杰毅

這個實驗很有趣，如何把棉花纖維素轉變成葡萄糖，可看到棉花溶解成黏液狀的液體，首先我們為什麼要用棉花?為什麼不用別的，因為棉花裡的纖維素含量高達 90%，這個實驗的產物葡萄糖，經過發酵後可以製成生質酒精。開時做的前幾天，因為沒做過，所以先做了測試，發現比學長做的還要好，之後就以溫度、時間、鹽酸量的變化接著做這些實驗，發現了在 0.60mL 濃鹽酸在 100°C 25 分鐘可得到 84.18% 的還原糖，也發現如果鹽酸的量太多的時候，還原糖的溶液呈現黑色，而且味道很刺鼻，不過水解程序那倒是還滿簡單的只要按照步驟做就能做得出來，攪拌棉花時一定要很小心，因為試管底部很容易破，我就不小心攪破了一個，還好是測試的，不過我覺得最困難的是還原糖的測定，因為顏色實在是太難判定了，其藍色跟試劑亞甲基藍差不多，只好用手機鏡頭來看看到底好了沒，溫度也很讓我們等了很久，大半的時間都是在加熱，所以會先去配藥來預備做下個步驟，做實驗很有趣，往往會發現一些有趣的結果。

組員：陳宣佑

對於這次的棉花纖維專題實驗過程中，由於是之前課堂沒學過的新知識，大家也都是從找資料開始看從頭學起，一直到實驗結束討論出結論，在做實驗過程中雖然有被訓過幾次，也有呈現低潮時的我們，但我們在老師的不斷重覆指導下還是努力克服重重難關，我深刻記住教授對我們所說的一句話：我們要站在巨人的肩膀上看世界，不要小看任何一項研究，所有大大小小實驗都有可能改變全世界。

在實驗之前，劉仁煥老師首先教我們找資料，老師曾說我研讀文獻資料是全組中最認真，我很感謝自己的組長以及組員，老實說我沒有像他們一樣聰明的頭腦、更比不上學習的熱誠，感覺一直比不上他們，但他們總是給予幫助，讓我也能在學習上緩慢的跟上大家的節奏。

經過這次的專題研究，覺得在一個實驗中所了解到多少知識確實很重要，但真正重要的是除了知識你還學到了什麼？我在這次專題研究中所學到「團隊合作」、以及在團體中遇到「挫折該如何去應對」，我覺得這些才是真正重要的寶貴知識。

組員：余卓諺