

中華民國 第 50 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

最佳(鄉土)教材獎

040202

新世代生質能源--糠醛的製備與研究

學校名稱：國立臺中第一高級中學

作者： 高二 郭乃勳 高二 石書輔 高二 萬鎧鴻	指導老師： 王文杰
-----------------------------------	--------------

關鍵詞：生質能源、糠醛、微波爐

摘要

本研究目的在於利用農業廢棄物輔以微波加熱大幅加快反應速率，製作替代能源的重要先驅物---糠醛，經由糠醛產生的這種液態燃料與生質酒精不同的是，凡纖維素皆可反應製造，即使雜草也不例外，如此一來，生質能源會與人類爭食的疑慮也得以解決。本實驗主要分成兩大部分，第一部分為利用木糖進行反應，改變加熱功率、加熱時間、木糖跟酸的比例，找出反應的最佳條件。第二部份則是直接從纖維素(農業廢棄物)進行反應，以不同的農作物進行反應以找出最適合用來生產糠醛的材料。

美國過去曾經做過類似實驗，然而卻是利用加熱板進行實驗，往往要耗費數小時的時間，因此我們用微波加熱大幅的減少反應時間，以更有效率的方式達到省時、節能的目的。

壹、 研究動機

近年來，隨著科技的發展，能源問題也隨之浮上檯面，據專家預測，最廣泛使用的石油也大約在 40 年內將消耗殆盡，許多研究例如：葉綠素電池、微生物燃料電池、生質燃料等，其目的均是想找出一個更理想的替代能源。在高一基礎化學課本第四章中我們得知生質能是指由生物所產生的有機物質，包括沼氣、稻穀及能源作物等，如果經過焚化、氣化、裂解、發酵等作用，就能夠轉換成燃油、燃氣、電力等可用能源，例如利用稻穀、能源作物或廢紙渣，可以合成燃氣，用在發電及其他用途。

因此找尋一種可以永續經營的替代能源實為急迫，然而以種植作物提煉酒精的生質燃料卻又減少人類的糧食供應，由文獻得知目前國外有研究指出糠醛的衍生物具有相當大的發展潛力，於是我們希望能藉由此研究在生質能源領域上貢獻一份心力。

貳、 研究目的

- 一、使用改良式微波爐取代加熱板為熱源，探討製備糠醛的最佳條件。
- 二、探討加熱時間與糠醛產量的關係。
- 三、探討加熱功率與糠醛產量的關係
- 四、探討酸的濃度與糠醛產量的關係
- 五、比較不同農業廢棄物與糠醛產量的關係

參、 研究設備與器材

- 一、 U-3000 (雙色光分光光度計) (圖一)
- 二、 改裝過後的微波爐
- 三、 電子天平(小數點後四位) (圖二)
- 四、 攪碎機 (圖三)
- 五、 篩子(孔徑 1mm x 1mm)
- 六、 塑膠瓶數個
- 七、 圓底瓶 25mL
- 八、 容量瓶 50 mL、100 mL、200 mL、500 mL、1000 mL
- 九、 燒杯 50 mL、100 mL、600 mL、1000 mL
- 十、 濾紙 50mm x 50mm
- 十一、 pipette 5mL、10mL
- 十二、 塑膠滴管數支
- 十三、 攪拌子(磁石)數個
- 十四、 市售糠醛(99%)
- 十五、 鹽酸(12M)
- 十六、 純木糖
- 十七、 超純水
- 十八、 農業廢棄物(攪碎過篩之粉末)：玉米葉、玉米梗、稻稈(未成熟)、芒草、甘蔗渣、甘蔗皮、橘子皮、柚子皮、哈密瓜皮、花生殼



圖一



圖二



圖三



圖四 樣品一甘蔗皮、柚子皮



圖五 樣品一橘子皮、甘蔗渣



圖六 樣品一玉米葉



圖七 樣品一花生殼



圖八 樣品一芒草



圖九 樣品---稻稈



圖十 樣品---玉米梗



圖十一 樣品---哈密瓜皮

肆、 研究過程或方法

一、糠醛簡介

糠醛是一種芳香醛，其化學式為 $C_5H_4O_2$ 。純糠醛是有杏仁味的無色油狀液體，暴露於空氣中會快速變成黃色。其衍生物如 DMF(2,5-dimethylfuran)、EMF(ethoxymethylfurfural)能量密度均高於酒精，是極具發展潛力的新一代生質能源。

二、實驗原理

當纖維素與酸(催化劑)一起加熱時，會酸解而形成糖，主要為木糖(xylose)。在同樣的酸和加熱條件下，木糖和其他五碳糖會脫水而形成糠醛。

而本實驗是將纖維素(農業廢棄物)加酸(催化劑)透過微波爐加熱使其快速酸解為醣類，再縮合反應生成糠醛(呋喃甲醛)，可作為生質燃料並替代柴油。



圖十二 反應流程

三、改裝後微波爐構造與功能

實驗中所使用的微波爐是由一般市售的微波爐改裝而來，於微波爐上方鑿孔以放置冷凝管，使反應所產生的氣體凝結，管中水的溫度則可藉由所連接的冷凝機來調控，此外亦在微波爐下方鑿孔以裝置攪拌機，其上附有磁石，當微波爐運轉時，將其開啟轉動，以便使溶液能充分混合反應，於攪拌機外罩著一層水，用水吸收微波，避免傷及攪拌機。



圖十三 微波爐全貌



圖十四 微波爐內部裝置了攪拌機



圖十五 冷凝機的溫度調控系統

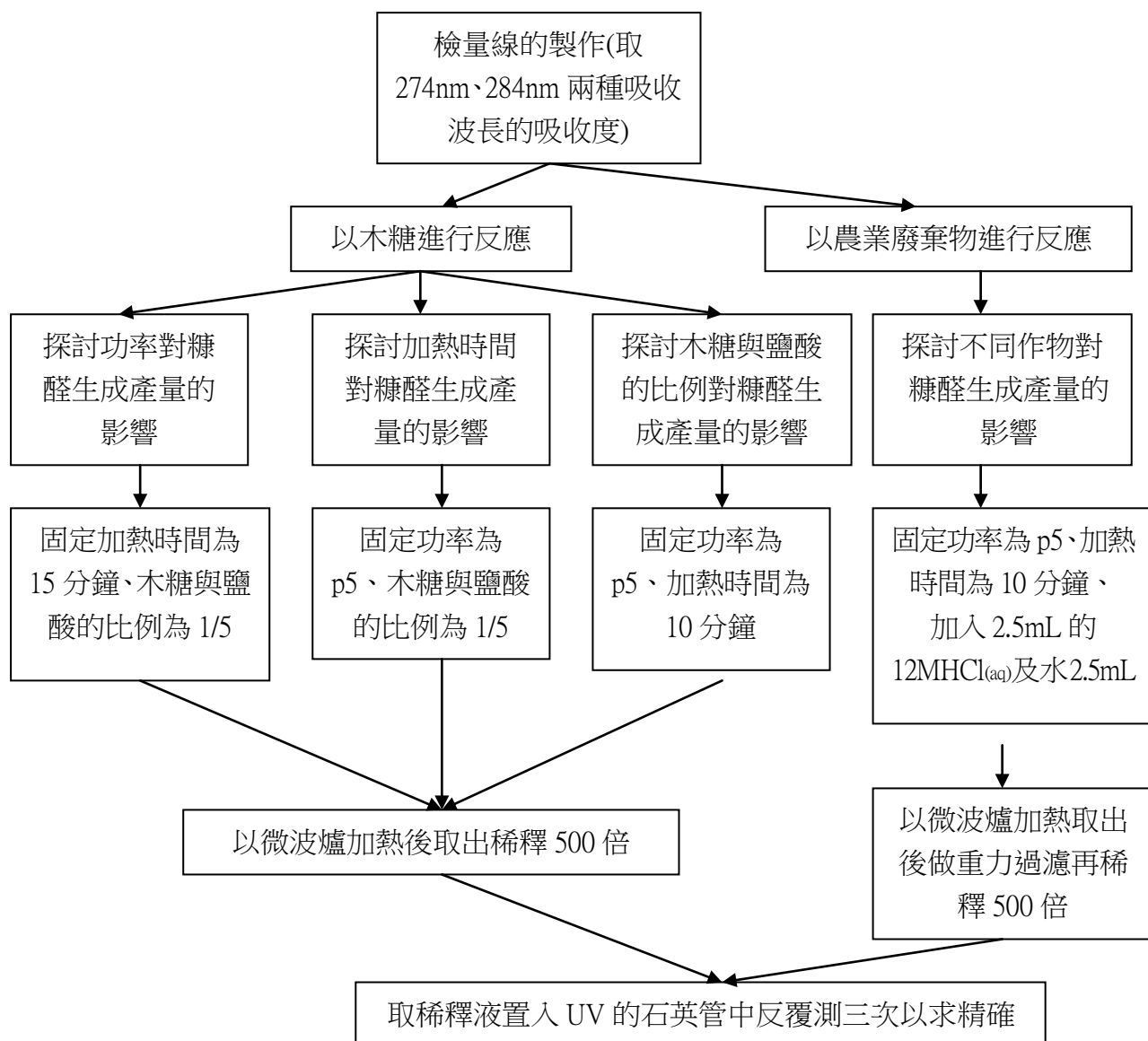


圖十六 放置裝有反應物的圓底瓶於微波爐中

以下為實驗中所使用的微波功率換算(往後有詳細的數據討論)

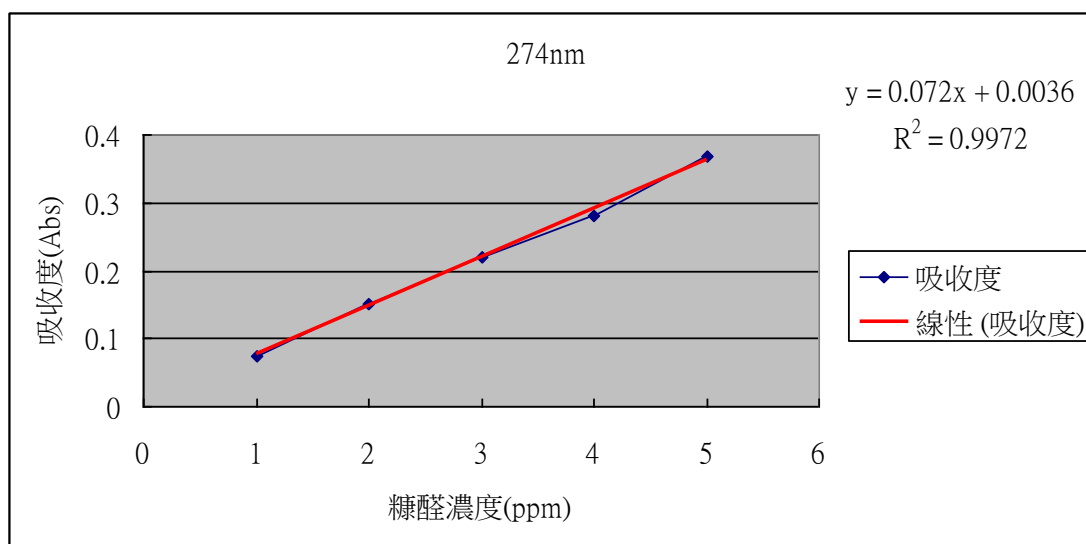
微波爐功率代號	實際功率(W)
p2	86
p3	116
p4	153
p5	183
p6	220
p7	256

四、研究流程圖

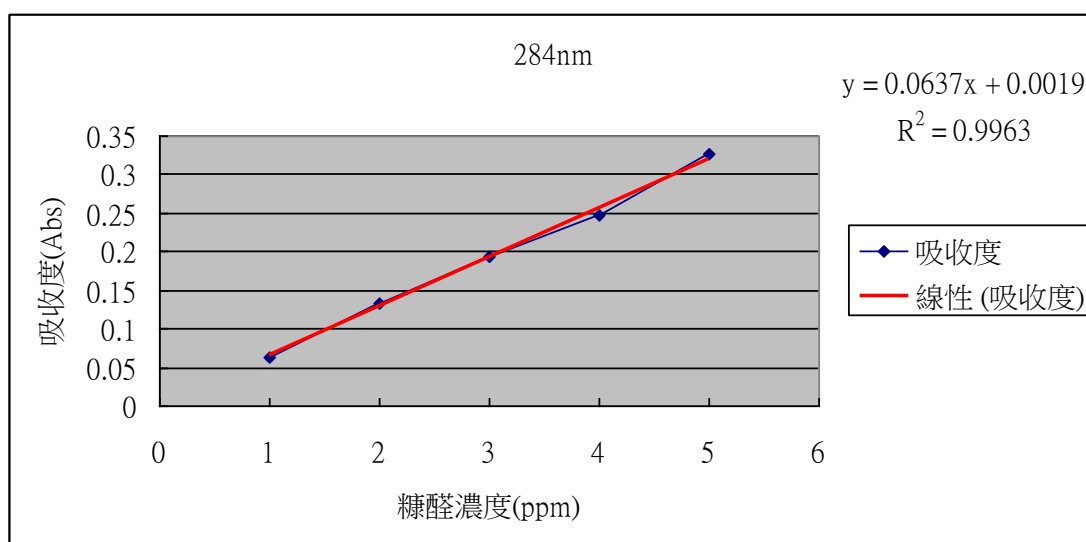


五、檢量線的製作

起初，我們以市售糠醛分別配置 1ppm、5ppm、10ppm、15ppm、20ppm 等不同的濃度，並以濃度為橫軸、糠醛的吸收峰(274nm、284nm)數值為縱軸作圖。然而實驗結果顯示絕大部分的數據都集中於 0.5ppm 到 2.5ppm 之間，因此我們重新配置 0.5ppm、1.0ppm、1.5ppm、2.0ppm、2.5ppm 等濃度製作檢量線(圖十七、圖十八)。



圖十七 不同濃度之糠醛的 274nm 吸收度



圖十八 不同濃度之糠醛的 284nm 吸收度

由於 274nm 的相關係數比 284nm 佳，因此往後的實驗以 274nm 為主。

六、以木糖及農業廢棄物製備糠醛

我們由文獻上發現一種具潛力的生質燃料——糠醛，由文獻上得知五碳糖製備糠醛效果較佳。而核糖(Ribose)、木糖(Xylose)、阿拉伯糖(Arabinose)、來蘇糖(Lyxose)、核酮糖(Ribulose)、木酮糖(Xylulose)皆屬五碳糖，其中以木糖製備糠醛最為廣泛應用，因此我們選用木糖來進行實驗，尋找製備糠醛的最佳條件。

實驗一：探討功率對糠醛生成產量的影響

步驟一、以 pipette 吸取 0.5mL 的 4%木糖，加入 2.5mL 的水及 2.5mL 的 12MHCl_(aq) 於 25mL 的圓底瓶中，並加入一顆攪拌子(邊加 HCl_(aq)邊進行攪拌以防其混合不均勻)。

步驟二、放進改造過後的微波爐中，在微波爐內部溫度為 60° C 時置入，設定其加熱功率為 p2 並開始加熱 15 分鐘。

步驟三、加熱完畢後取出，以 pipette 吸取 1mL 反應後的溶液置入 500mL 容量瓶中稀釋並搖晃均勻。

步驟四、吸取部分稀釋過後之液體置入 UV 的石英管中(事先以該溶液潤洗 3~5 次)，以 UV 反覆測 3 次以求精確。

步驟五、重複以上述方法操作，唯分別改變功率為 p3、p4、p5、p6、p7 以求得其功率對產率之影響關係圖。

實驗二、探討加熱時間對糠醛生成產量的影響

步驟一、以 pipette 吸取 0.5mL 的 4%木糖，加入 2.5mL 的水及 2.5mL 的 12MHCl_(aq) 於 25mL 的圓底瓶中，並加入一顆攪拌子(邊加 HCl_(aq)邊進行攪拌以防其混合不均勻)。

步驟二、放進改造過後的微波爐中，在微波爐內部溫度為 60° C 時置入，設定其加熱功率為 p5 並開始加熱 3 分鐘。

步驟三、加熱完畢後取出，以 pipette 吸取 1mL 反應後的溶液置入 500mL 容量瓶中稀釋並搖晃均勻。

步驟四、吸取部分稀釋過後之液體置入 UV 的石英管中(事先以該溶液潤洗 3~5

次)，以 UV 反覆測 3 次以求精確。

步驟五、重複以上述方法操作，唯分別改變加熱時間為 5 分鐘、7.5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘、20 分鐘、25 分鐘以求得其加熱時間對產率之影響關係圖。

實驗三、探討木糖與酸的比例對糠醛生成產量的影響

步驟一、以 pipette 吸取 0.5mL 的 4%木糖，加入 4mL 的水及 1mL 的 12MHCl_(aq)於 25mL 的圓底瓶中(即木糖與酸的比例為 1/2)，並加入一顆攪拌子(邊加 HCl_(aq)邊進行攪拌以防其混合不均勻)。

步驟二、放進改造過後的微波爐中，在微波爐內部溫度為 60° C 時置入，設定其加熱功率為 p5 並開始加熱 10 分鐘。

步驟三、加熱完畢後取出，以 pipette 吸取 1mL 反應後的溶液置入 500mL 容量瓶中稀釋並搖晃均勻。

步驟四、吸取部分稀釋過後之液體置入 UV 的石英管中(事先以該溶液潤洗 3~5 次)，以 UV 反覆測 3 次以求精確。

步驟五、重複以上述方法操作，唯分別改變木糖與酸的比例為 1/3(3.5mL 的水及 1.5mL 的 12N HCl_(aq))、1/4(2mL 的水及 3mL 的 12N HCl_(aq))、5/23(2.3mL 的水及 2.7mL 的 12N HCl_(aq))、1/5(2.5mL 的水及 2.5mL 的 12N HCl_(aq))、5/28(2.8mL 的水及 2.2mL 的 12N HCl_(aq))、1/6(2mL 的水及 3mL 的 12N HCl_(aq))以求得木糖與酸的比例對產率之影響關係圖。

實驗四、以農業廢棄物製備糠醛

步驟一、將自然乾燥後的農作物樣品以攪碎機攪碎一分鐘，再以孔徑為 1mm x 1mm 的篩子篩選，收集於塑膠瓶中。

步驟二、以電子天平秤取 0.1g 的樣品粉末置入 25mL 的圓底瓶中，加入以 pipette 吸取 2.5mL 的 12N HCl_(aq)及 2.5mL 的水，再放入一顆攪拌子(邊加 HCl_(aq)邊進行攪拌以防其混合不均勻)。

步驟三、放進改造過後的微波爐中，在微波爐內部溫度為 60° C 時置入，設定其加熱功率為 p5 並開始加熱 10 分鐘。

步驟四、加熱完畢後取出，以塑膠滴管吸取約 2mL 混合溶液進行重力過濾，收集澄清液。

步驟五、以 pipette 吸取 1mL 上述澄清液置入 500mL 容量瓶中稀釋並搖晃均勻。

步驟六、吸取部分稀釋過後之液體置入 UV 的石英管中(事先以該溶液潤洗 3~5 次)，以 UV 反覆測 3 次以求精確。

步驟七、重複步驟六，但改加 5mL 的水(即不加入 HCl(aq))做為空白組。

步驟八、重複上述步驟一至步驟七，僅改變農作物樣品，以比較不同農作物對糠醛產量的多寡。

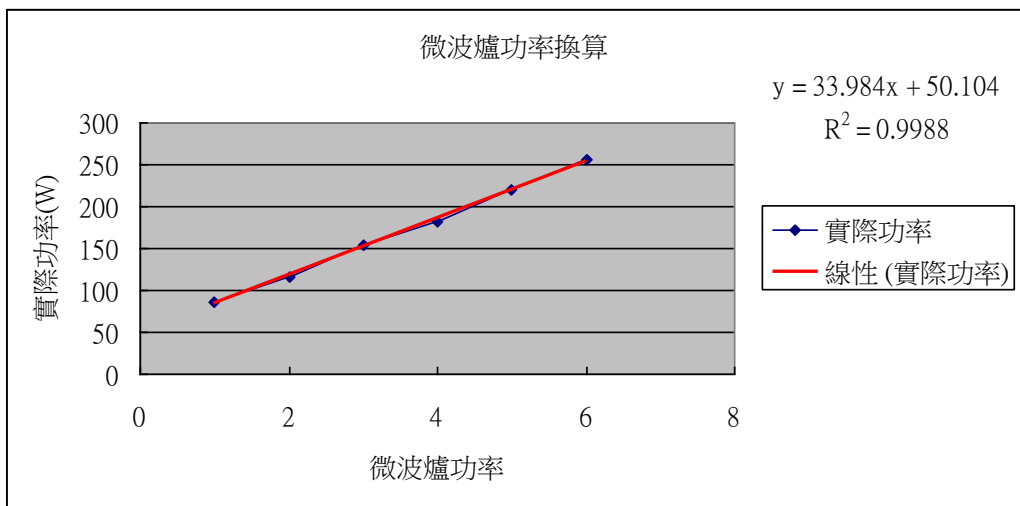
伍、 研究結果與討論

一、微波爐加熱功率之測定

實驗中所使用的微波爐是經改裝過後的一般家用微波爐，故我們利用微波爐加熱 1 公升的水以量測實際功率

	水的初溫 (° C)	2 分鐘後 水溫(° C)	4 分鐘後 水溫(° C)	6 分鐘後 水溫(° C)	平均每分 上升溫度 (° C)
p2	25.7	28.4	30.9	33.1	1.2
p3	26.2	29.6	32.6	36.2	1.7
p4	26.2	30.4	35.0	39.4	2.2
p5	26.4	31.6	37.0	42.1	2.6
p6	26.4	32.6	38.9	45.5	3.2
p7	26.2	33.3	40.9	48.2	3.7

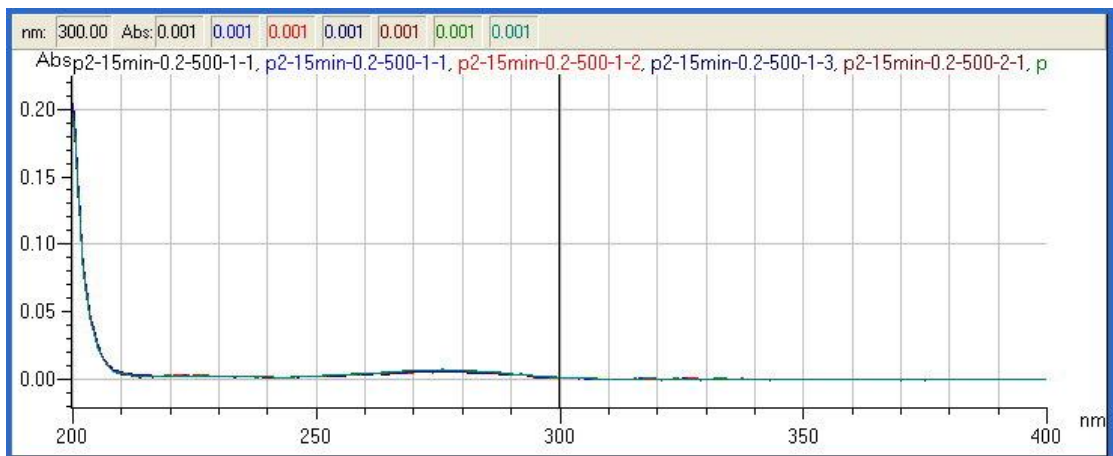
微波爐功率	實際換算功率(W)
p2	86
p3	116
p4	153
p5	183
p6	220
p7	256



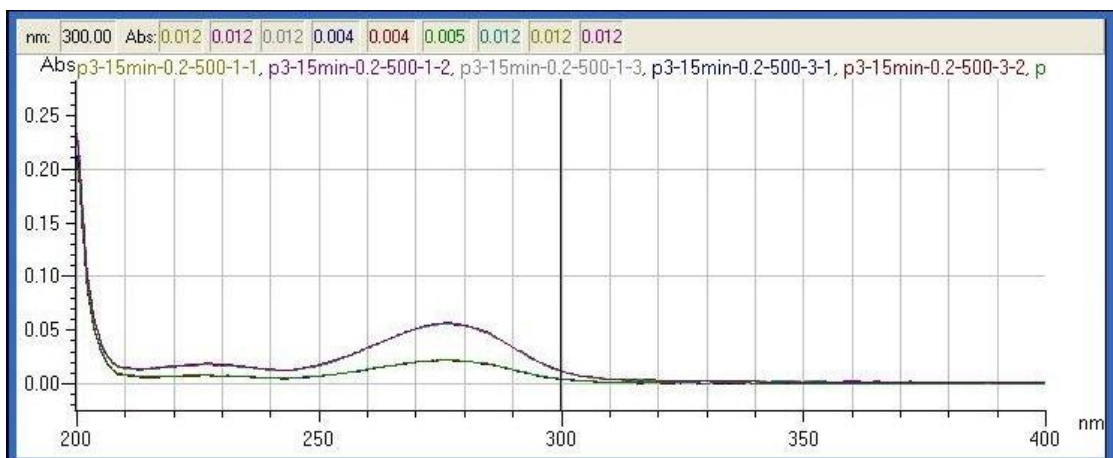
圖十九 微波爐加熱功率與實際功率關係圖

二、功率對糠醛生成產量的影響

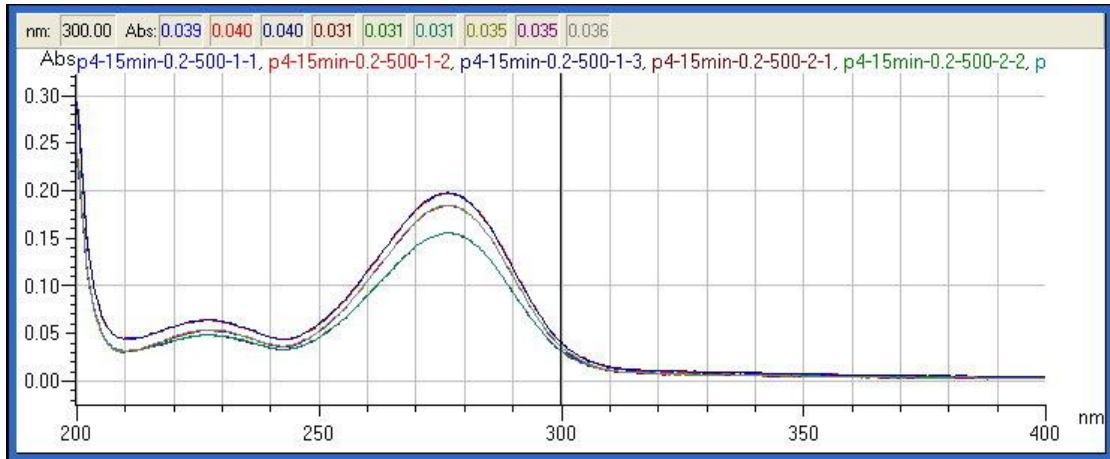
(橫軸為吸收波長，單位 ppm ;縱軸為吸收度，單位為 Abs。每次相同實驗條件皆做三次，並用 UV 掃描三次，故每張圖中均有多條曲線)



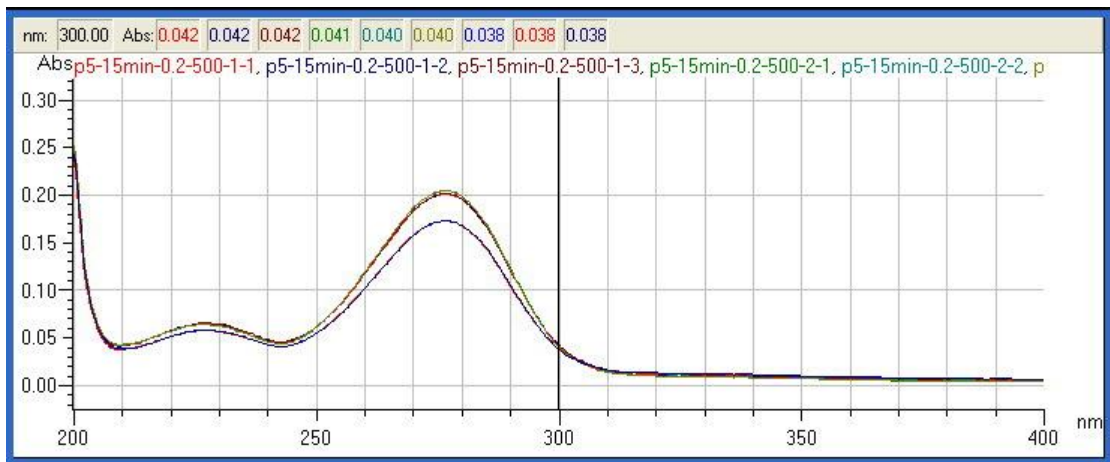
圖二十 功率 p2



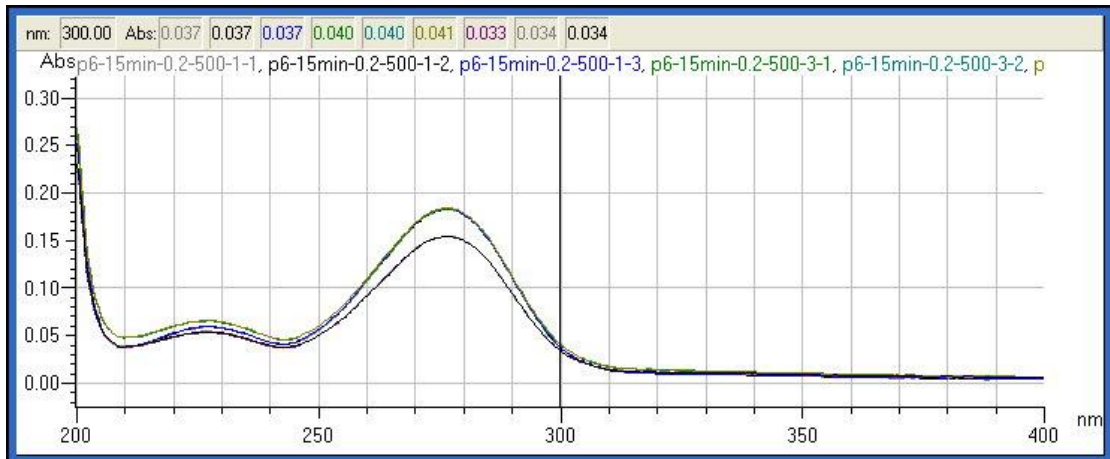
圖二十一 功率 p3



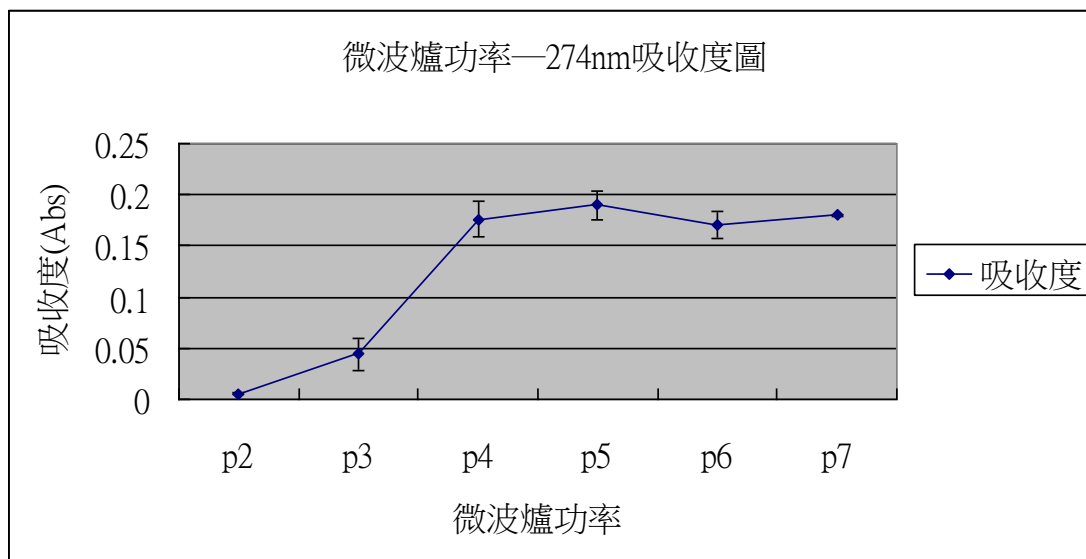
圖二十二 功率 p4



圖二十三 功率 p5



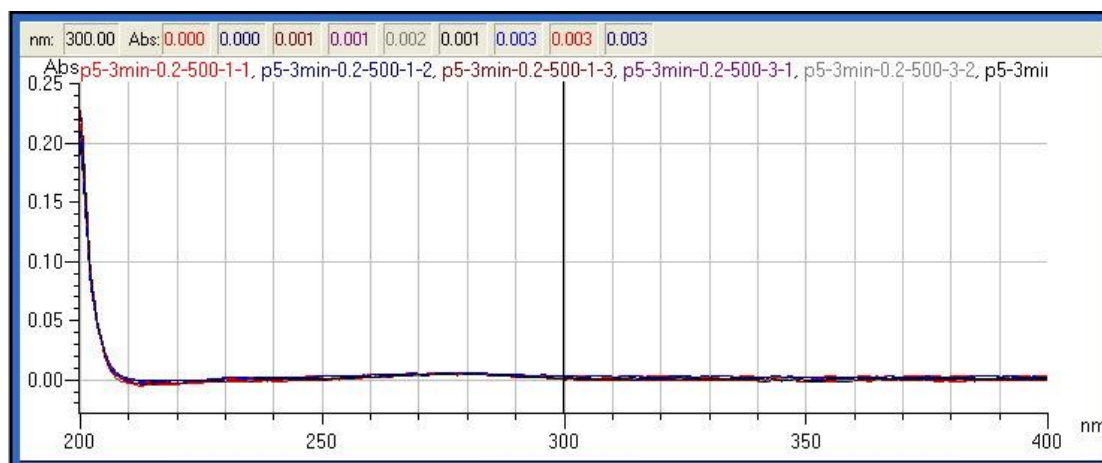
圖二十四 功率 p6



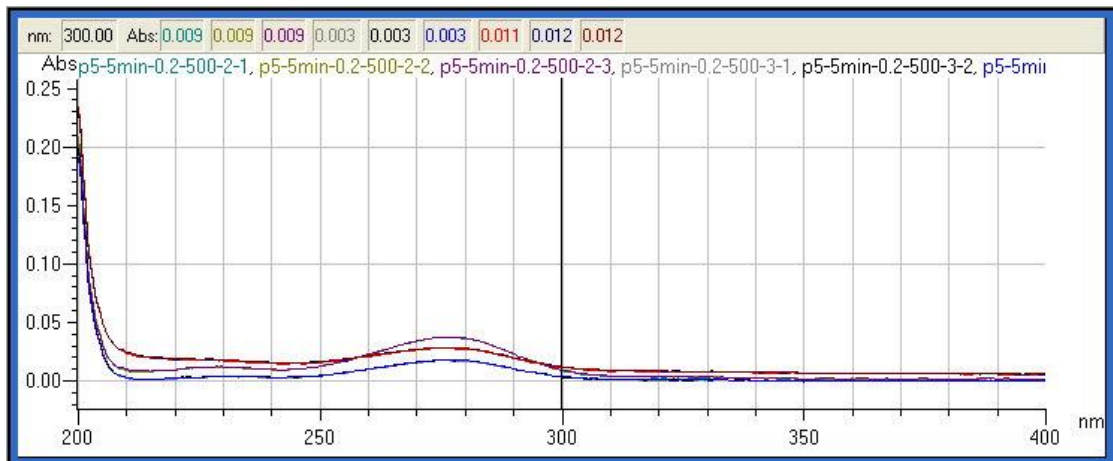
圖二十五 微波爐功率—274nm 吸收度折線圖

由上述實驗結果可知當功率大於 p4 以後的吸收度都差不多，因此換算得知產量也差不多，我們認為當功率大於 p4 時可能會有逆反應產生，所以後面的實驗功率條件訂為 p5 即可。

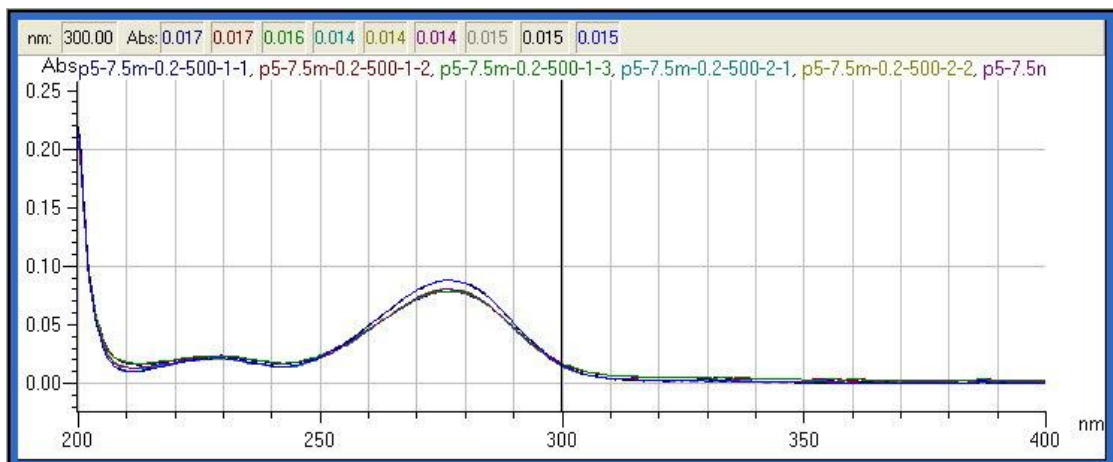
三、加熱時間對糠醛生成產量的影響



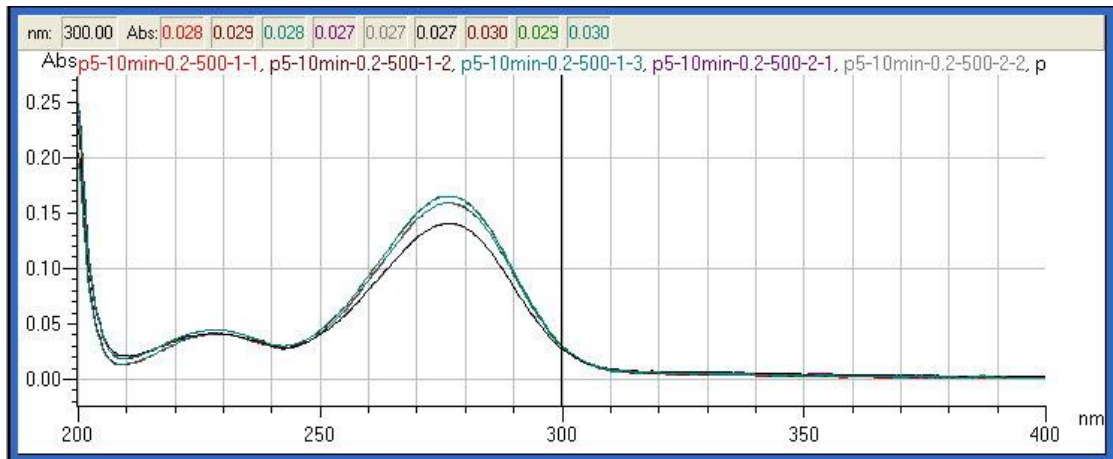
圖二十六 加熱時間 3 分鐘



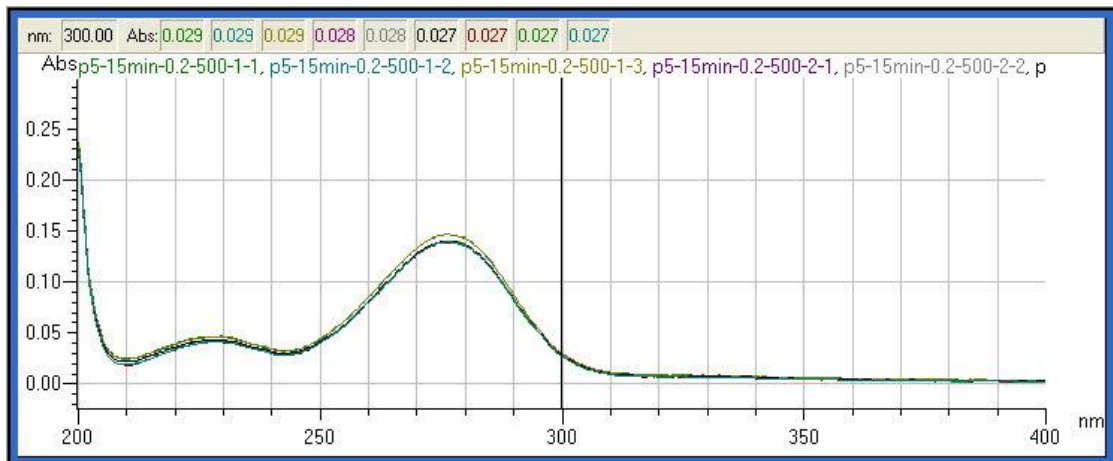
圖二十七 加熱時間 5 分鐘



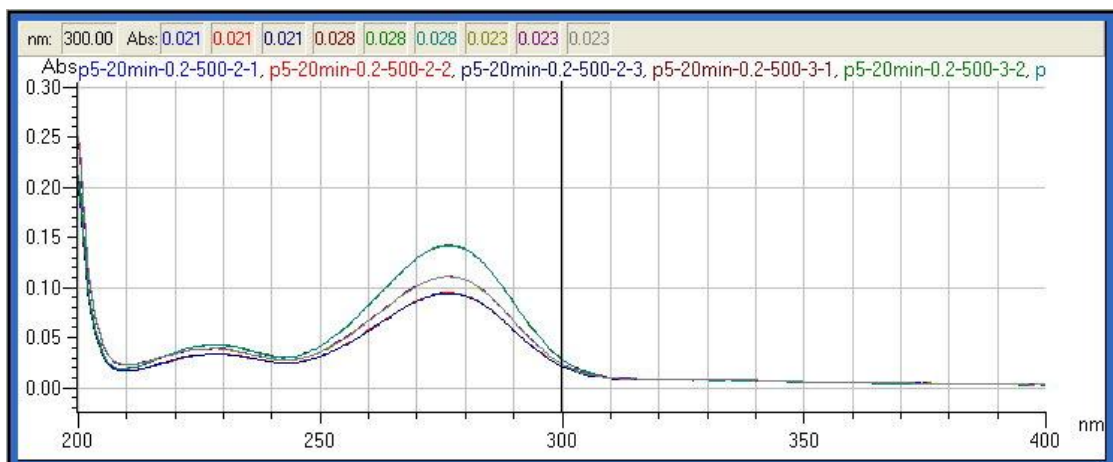
圖二十八 加熱時間 7.5 分鐘



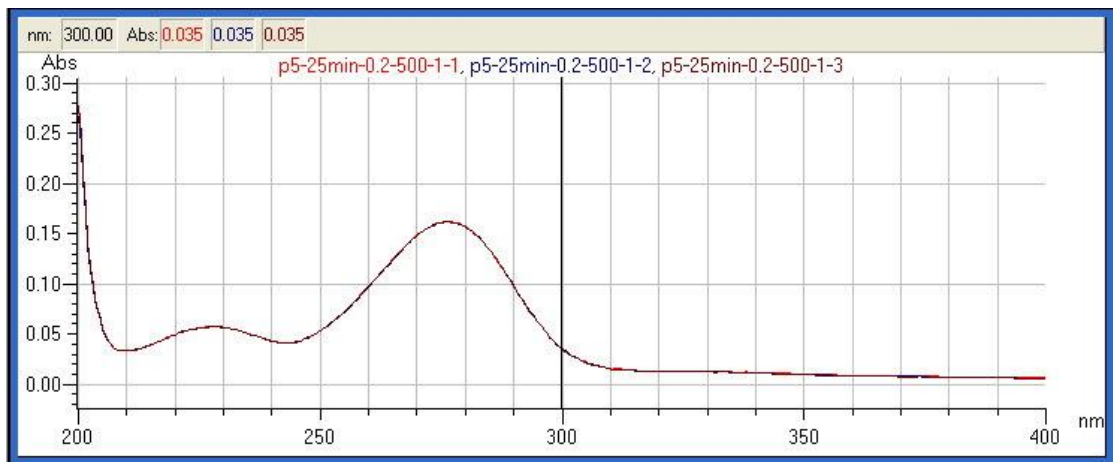
圖二十九 加熱時間 10 分鐘



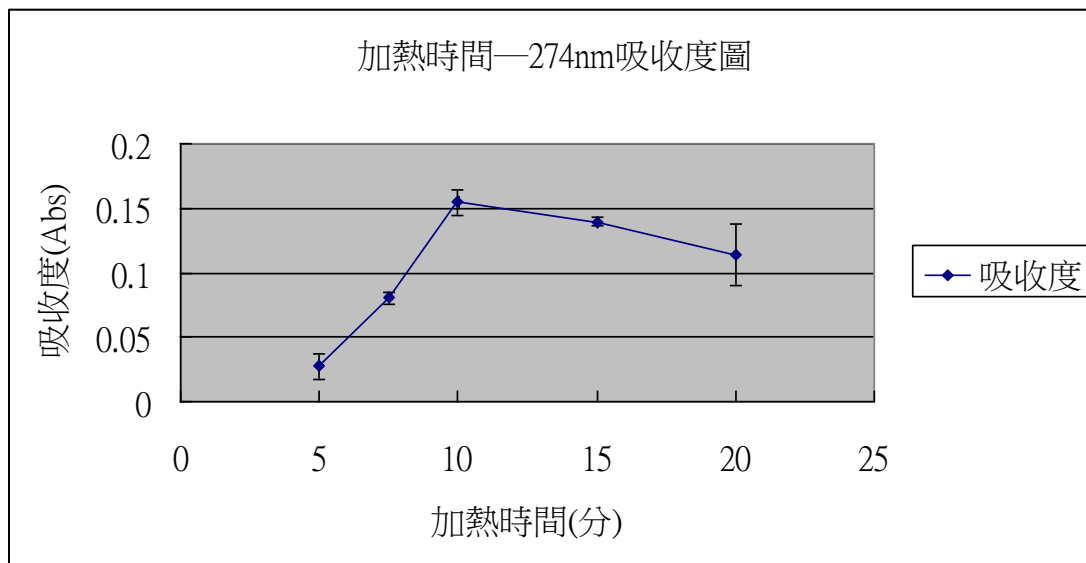
圖三十 加熱時間 15 分鐘



圖三十一 加熱時間 20 分鐘



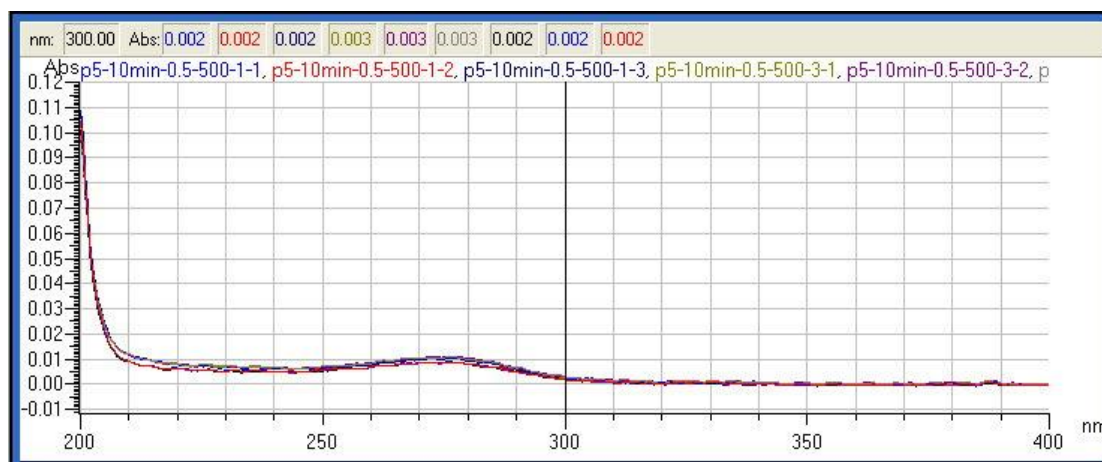
圖三十二 加熱時間 25 分鐘



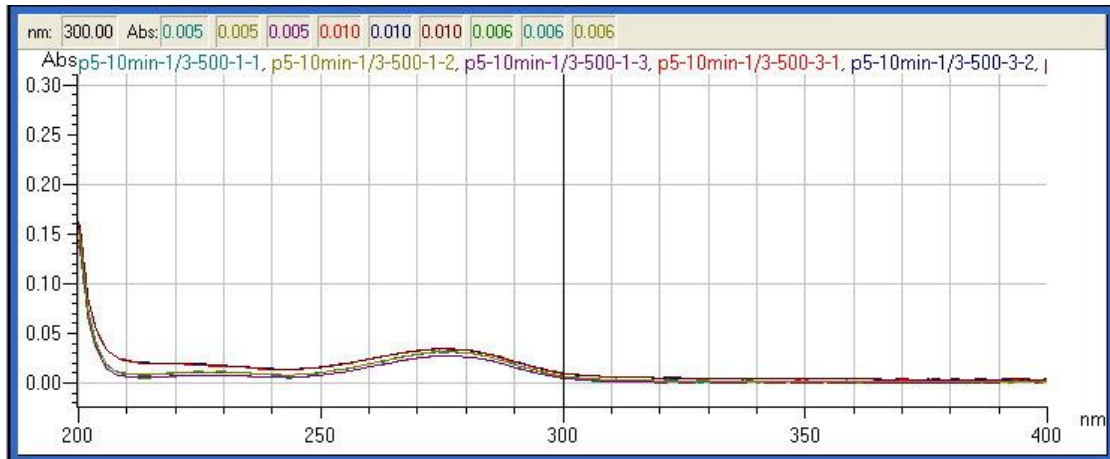
圖三十三 加熱時間—274nm 吸收度折線圖

由實驗結果可知當加熱時間設定為 10 分鐘時的吸收度最大，因此換算得知在 10 分鐘時產量最高，所以往後的實驗將時間條件設定為 10 分鐘。

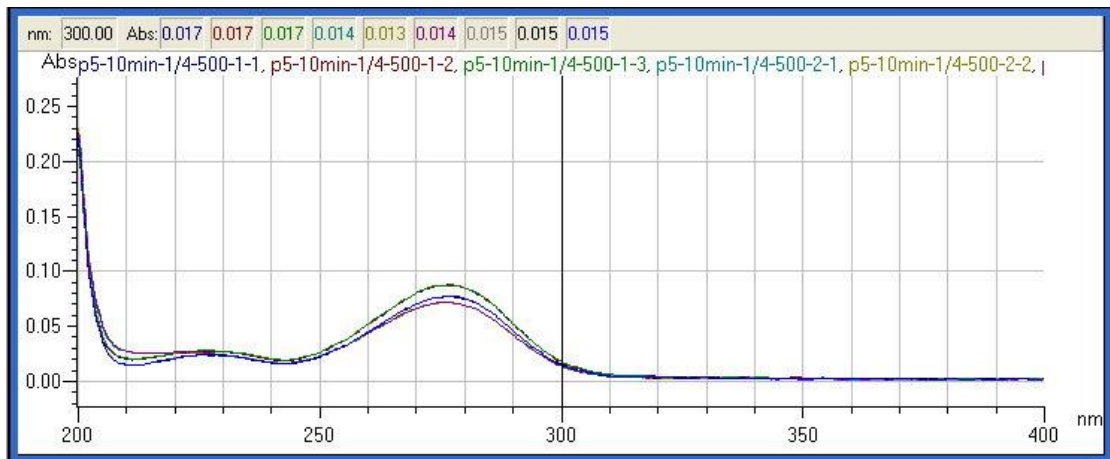
四、木糖與酸的比例對糠醛生成產量的影響



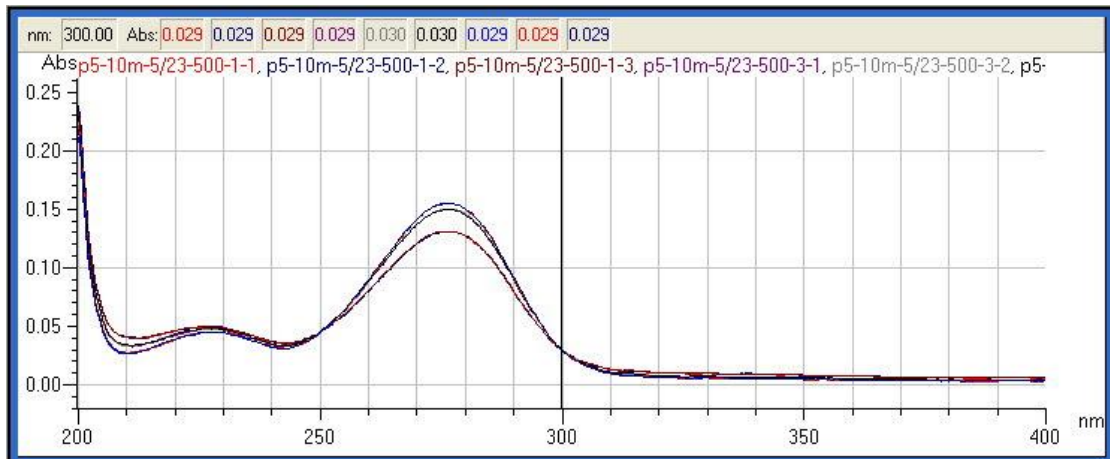
圖三十四 木糖與酸的比例為 1/2



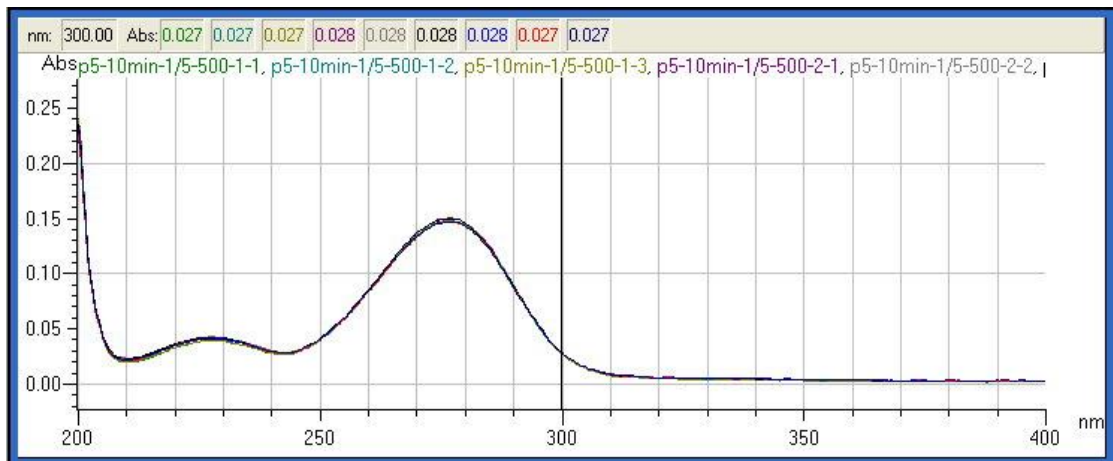
圖三十五 木糖與酸的比例為 1/3



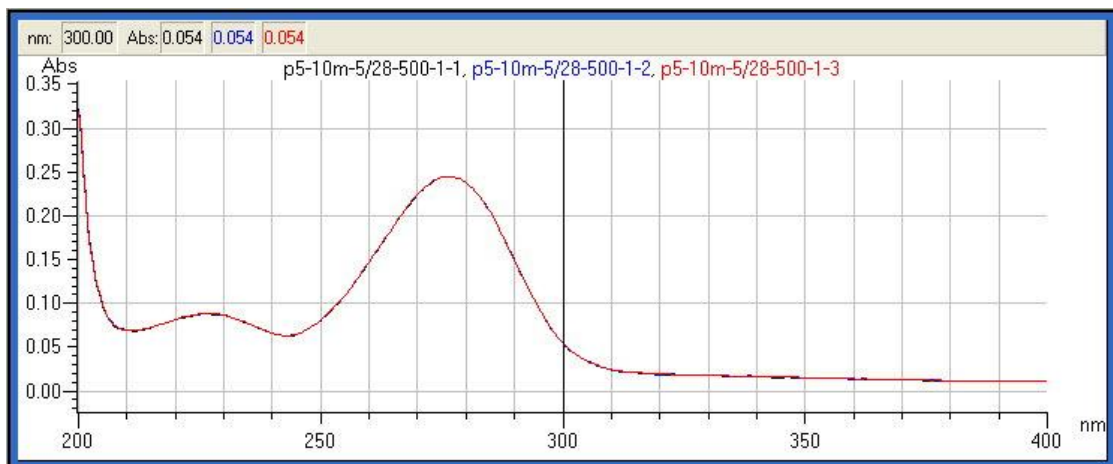
圖三十六 木糖與酸的比例為 1/4



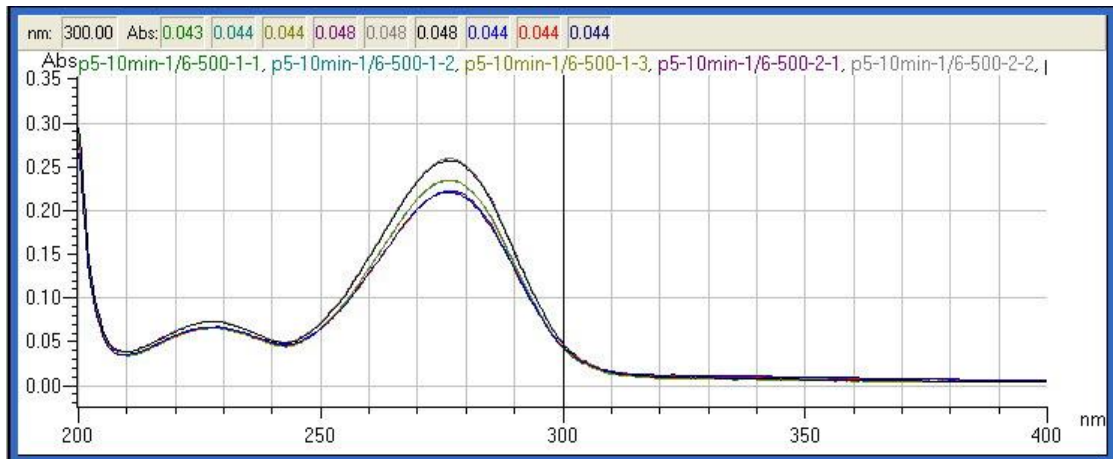
圖三十七 木糖與酸的比例為 5/23



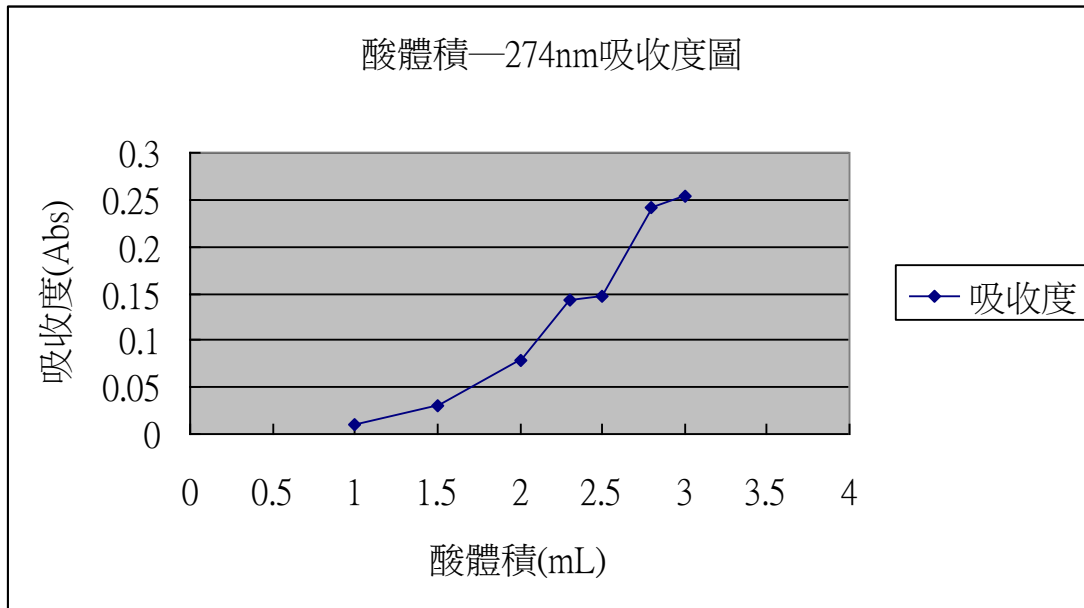
圖三十八 木糖與酸的比例為 1/5



圖三十九 木糖與酸的比例為 5/28



圖四十 木糖與酸的比例為 1/6



圖四十一 木糖與酸的比例—274nm 吸收度折線圖

由於當比例為 5/28 及 1/6 時冷凝管內部出現紫黑色不明物質(圖四十二、圖四十三)，因此即使產率有逐漸升高之趨勢，為了實驗安全及避免損壞儀器，我們以後的實驗條件均以比例為 1/5 操作。

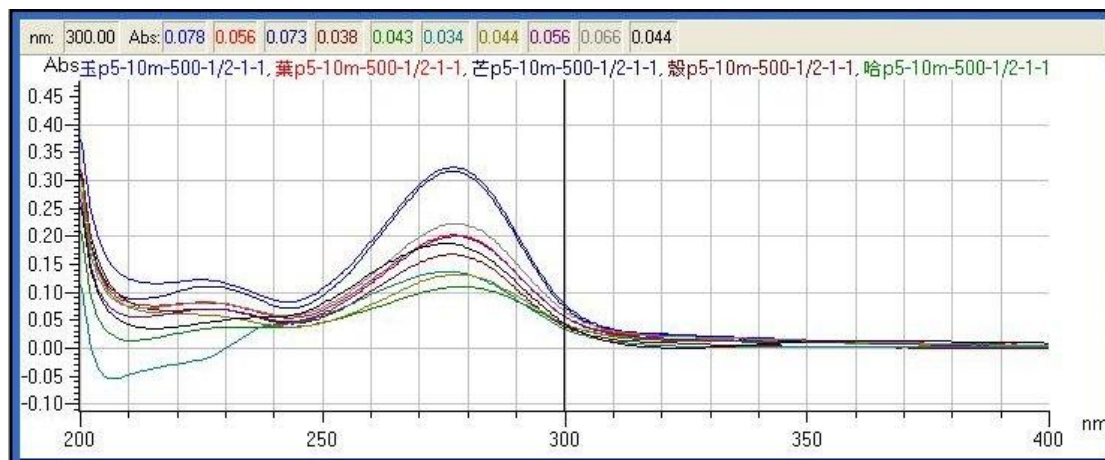


圖四十二

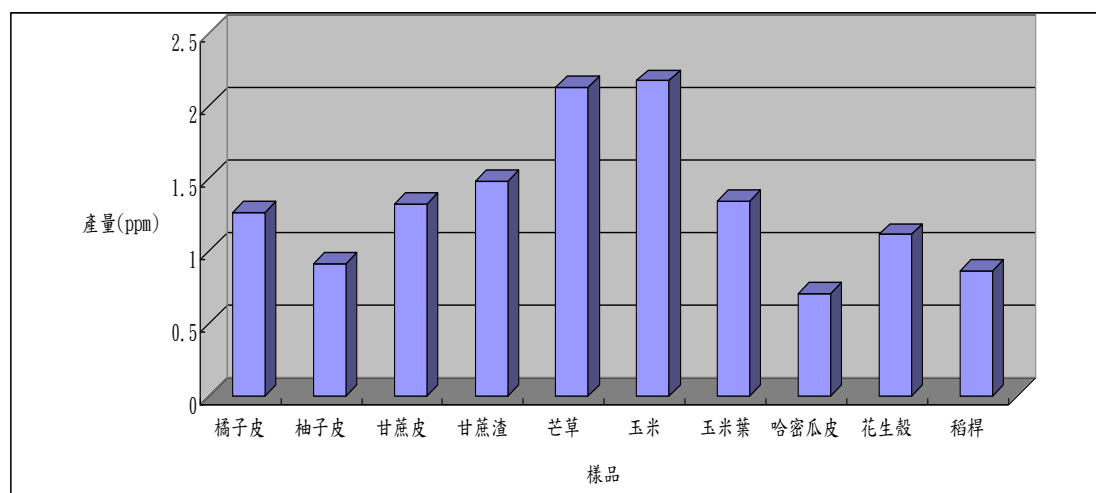


圖四十三

六、不同作物對糠醛生成產量的影響



圖四十四 全部樣品的疊圖



圖四十五 全部樣品的吸收量柱狀圖

實驗數據由實驗組吸收量減去空白組吸收量的數值。

由上圖(圖四十五)可知幾乎大多數的作物都有纖維素可酸解為醣類，進一步反應生成糠醛，而其中又以芒草及玉米梗產量最多。

陸、 結論

- 一、當固定加熱時間為 15 分鐘、木糖與鹽酸的比例為 1/5，而功率分別設置為 p2、p3、p4、p5、p6、p7 時，以 p5 的糠醛產率最高、效果最好。
- 二、當固定功率為 p5、木糖與鹽酸的比例為 1/5，而分別設置加熱時間為設定為 3 分鐘、5 分鐘、7.5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘、20 分鐘、25 分鐘時，以 10 分鐘的糠醛產率最高、效果最好。
- 三、當固定功率為 p5、加熱時間為 10 分鐘，而分別改變木糖與酸的比例為 1/2(4mL 的水及 1mL 的 12MHCl_(aq))、1/3(3.5mL 的水及 1.5mL 的 12MHCl_(aq))、1/4(2mL 的水及 3mL 的 12MHCl_(aq))、5/23(2.3mL 的水及 2.7mL 的 12MHCl_(aq))、1/5(2.5mL 的水及 2.5mL 的 12MHCl_(aq))、5/28(2.8mL 的水及 2.2mL 的 12MHCl_(aq))、1/6(2mL 的水及 3mL 的 12MHCl_(aq))而言，當其比例為 1/5 時(即 0.5mL 木糖+2.5mL 的 12MHCl_(aq))的糠醛產率最高、效果最好。
- 四、當固定功率為 p5、加熱時間為 10 分鐘、0.1g 的樣品粉末混以 2.5mL 的 12MHCl_(aq)及 2.5mL 的水時，在取樣的農作物樣品(玉米葉、玉米梗、稻稈(未成熟)、芒草、甘蔗渣、甘蔗皮、橘子皮、柚子皮、哈密瓜皮、花生殼)中，玉米及芒草的糠醛產量較為顯著。
- 五、產能(產物放熱)與耗能比較：
以目前而言，產能並不如預期般可以超過耗能，推測原因應該是微波爐的耗能過多，再加上我們的實驗是小量反應，若應用於工業大量製程應能有效的大幅降低耗能。

六、糠醛產率：

$$\begin{aligned} \text{產率} &= \frac{\text{實際產量重}}{\text{原料重}} \\ &= \frac{2.23(\text{ppm}) \times 5(\text{mL}) \times 1.1(\text{g}/\text{cm}^3) \times 500(\text{稀釋倍率})}{0.1(\text{g})} \times 100\% = 6.133\% \end{aligned}$$

以往的實驗產率約在 11%~13%之間，但是需要數小時的反應時間，但本實驗只需花 10 分鐘就能達到 6.13%的產率，大幅縮短反應時間。

七、文獻上的製程與本實驗的比較

	文獻上的製程	本實驗
加熱方式	加熱板	微波爐
加熱時間	16 小時	10 分鐘
產率	11%~13%	6.13%

表格中顯示出本實驗與過去文獻上實驗最大的差別在於我們是採取微波爐加熱，比起以往的加熱板，使用微波爐的熱能使用效率會比較高，比較不會有多餘的熱能損失；另一方面，綜合加熱時間及產率來看，我們只用了 10 分鐘，反應速率近 100 倍，就能夠有 6.13% 的產率，由此可知本實驗是明顯優於上實驗的。

柒、未來與展望

- 一、目前本研究僅止於比較不同變因間之關係，以最佳化條件製備糠醛，而產率的比較也只有透過 UV 測得，以後希望能透過各種方法將產物——糠醛直接分離出來，以求進一步的利用。
- 二、在探討木糖與酸比例的變因時，當比例大於 5/28 時會產生紫色不明物質，當時考慮到實驗上的安全性以及設備的保存問題，就沒有持續將酸的比例提高，但事實上產生糠醛的比例卻是持續往上升的，因此若能克服此種實驗設備上的問題，想必糠醛的產率可以更加提高。
- 三、當前許多研究都利用到玉米作為生質燃料，芒草尚未被廣泛使用，以台灣而言，山野間遍布著無數的芒草，但並無很高的經濟效用，若能善加利用必能為台灣的生質能源發展進一份心力。

捌、參考資料及其他

- 一、再生能源網，生質能知識，2009 年 9 月 4 日，取自：
<http://www.re.org.tw/Re2/knowledge.aspx?CategoryID=6>
- 二、周治羣 李培華 (無日期) 由玉蜀黍穗軸製糠醛之研究，2009 年 9 月 6 日，
取自：<http://www.ord.ntnu.edu.tw/ntnuj/j27/j27-34.pdf>
- 三、陳秋炳 (民 95)。高中基礎化學(全) (130-131 頁)。台南市：翰林。

- 四、Zhao et al (2007) Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural, *Science*, 316, 1597, DOI: 10.1126/science.1141199, retrieved September 12, 2009 from <http://iic.pnl.gov/docs/ConradScience20073161597.pdf>
- 五、Simon Hadlington (20 June 2007) More sugary solutions for petroleum substitutes, retrieved September 12, 2009 from <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2007/June/20060701.asp>
- 六、Roger Adams and V. Voorhees (no date) Furfural, retrieved September 15, 2009 from <http://www.orgsyn.org/orgsyn/orgsyn/prepContent.asp?prep=cv1p0280>

【評語】 040202

- 1.本件作品以生殖能源為主題，反映了作者關心能源的態度。
- 2.本件作品改善傳統的熱板的加熱方式改以微波加熱，並改裝微波爐使具有冷凝管及磁石攪拌裝置，是一件富有巧思的設計。
- 3.本件作品善於利用鄉土產物為實驗材料，取樣的農作物包括玉米，稻桿及甘蔗等，是一件能提升農作物價值的研究。