

以水熱法轉化纖維素為具有附加價值化學品之研究

王敬中、林仁斌*

中國文化大學化學工程與材料工程學系

*Email: lrb@faculty.pccu.edu.tw

摘要

本研究以水熱法將纖維素轉化為具有附加價值之化學品(e.g. 葡萄糖、5-羥甲基糠醛(5-HMF))，探討球磨前處理與水熱反應條件(180-240℃, 22-24 bar)對纖維素轉化反應產物之產率的影響。研究結果顯示經過球磨處理72小時後，纖維素的結晶度由原先的72%減少為20%。經球磨處理72小時的纖維素在溫度220℃與壓力22 bar條件下反應1小時後的葡萄糖與5-HMF產率可分別由2.9%及10.5%提昇至11.5%及34.0%；然而隨著反應時間的增長，這兩者的產率皆隨之降低，反應時間至12小時後的葡萄糖與5-HMF產率已分別減少為0.3%與4.4%，這顯示最初反應生成的葡萄糖與5-HMF已進一步轉化為其他副產物。球磨前處理能有效地提高纖維素水解為葡萄糖的反應速率與尖峰產率，但在相同的反應條件下並不影響葡萄糖進一步轉化為5-HMF的尖峰產率。

關鍵字: 纖維素、水熱法、球磨法、生質能源

1 簡介

工業革命以來人類經濟活動快速成長，大幅開發、利用地球天然資源，如大規模砍伐森林，以取得耕地，大量開採和利用煤、石油和天然氣等化石燃料，以取得能源。這些人類活動使得大氣中的CO₂等溫室氣體濃度升高，導致的溫室效應與日俱增。因應溫室效應對全球環境的影響，及面對未來石化能源將會枯竭的挑戰，高效率的能源轉換使用與替代能源的開發，是目前迫切需要進行的工作。

生質能(Biomass energy)是可再生性的綠色能源，係指利用生質物(Biomass)經轉換所獲得之可用能源[1]。就生質物轉化酒精技術而言，最早是以甘蔗為原料製成糖質酒精，也有以玉米為原料製成澱粉質酒精，但是以上兩種方法均使用食物性來源，會產生與人爭糧、與糧爭

地的情況，因而造成糧食短缺與土地資源使用上的不公平正義。因此以非糧食作物為原料來生產生質酒精日漸受到重視，其中又以木質纖維素做為原料已變成目前生產生質酒精的研究發展趨勢[1]。木質纖維素主要由纖維素(Cellulose)、半纖維素(Hemicellulose)以及木質素(Lignin)依不同比例所組成，纖維素的結構緊密並不容易被打散，主要是由於其被半纖維素、木質素所環繞保護，互相之間糾纏而形成高度結晶性之結構所導致。而依據木質纖維素的來源不同，組成比例也會有所差異。在生質燃料轉換的使用上，主要使用原料是纖維素與半纖維素，纖維素是葡萄糖以 β -1,4-糖苷鍵結而組成的長鏈狀高分子聚合物，由於高度結晶且複雜之結構，木質纖維素很難被水解，必須先經過前處理[1,2]，係先利用化學或物理方法降解木質纖維素為更小分子量的混合產物，再進一步轉化為可利用之產物(e.g. 醣醇、糠醛等化合物)。但前述的兩種前處理方法產生的廢酸、廢鹼會危害環境，過程上也須耗用大量的能源，並不是綠色的化學程序；因此有些研究嘗試以生物性的酵素來水解木質纖維素，以減少前處理的損耗並降低對環境的危害，但是酵素的活性不高，需要較長的時間去分解纖維素為小分子有機物，而且酵素與產物之分離亦較為困難。

相較之下，水熱法[3-5]無須添加化學藥劑，也沒有發生醱酵抑制物及酸鹼中和問題，因此被視為最具有潛力的一種預處理法，水熱法操作過程是在高溫環境下，以加壓方式讓熱水維持在液態的技術，原理是當純水到達200℃時，他的酸鹼值會由中性降低至酸性(PH~5.0)，這種特性會先將半纖維素所擁有的乙醯官能基水解成醋酸或是糖醛酸(Uronic acid)，這些生成的有機酸會再進一步使水溶液成弱酸性，進一步可使半纖維素及部分纖維素分解成寡糖、單糖或其他特用化學品，反應時間也只需要數十分鐘，具有商業化的優勢，很值得進一步研究。因此，本研究將先以球磨法來降低纖維素的結晶度，在水熱條件(180-240℃, 22-24 bar)下進行纖維素轉化反應，再利用高效液相層析儀(HPLC)分析產物的組

成分與產率，藉以探討前處理與水熱製程條件對纖維素轉化為具有附加價值的化學品(e.g. 葡萄糖、5-HMF)之產率的影響。

2 實驗與分析方法

2.1 纖維素之球磨前處理與物理性質分析

秤取50克的纖維素(Sigma-Aldrich, 99%)試樣，置入裝有1公斤氧化鋁球磨子(直徑1公分)的500毫升球磨罐(PP材質)中，均勻分散後再置於桌上型球磨機上，並以轉速120 rpm研磨至所設定時間(6, 12, 24, 36, 48, 60, 72 小時)，在不同時間依序取出預定重量(5, 5, 10, 5, 10, 5, 10 克)之纖維素樣品，並儲存於試樣瓶中備用。纖維素之晶相分佈與結晶度是以X-ray繞射分析儀(XRD)加以檢測，並利用式(1)來計算纖維素試樣之結晶度(Crystallinity index (CrI))[5]。

$$\text{CrI} (\%) = [(I_{002} - I_{\text{am}}) / I_{002}] \times 100 \quad (1)$$

其中 I_{002} 為纖維素002晶面($2\theta \sim 22.5^\circ$)的相對強度，而 I_{am} 為纖維素非晶向區(2θ 介於 $13^\circ \sim 17^\circ$ 之間)的相對強度。前處理與反應前後之纖維素的粒徑分佈是以雷射粒徑分析儀(LS230)加以檢測。

2.2 纖維素之轉化反應與產率分析

將纖維素懸浮水溶液(100毫克纖維素/50毫升去離子水)置入不鏽鋼高溫高壓反應器(Parr Autoclave, 體積為100 毫升)中，反應溫度由火爐與PID溫度控制器來控制，反應壓力則由 N_2 氣體鋼瓶提供。於特定的反應溫度、壓力($180\text{--}240^\circ\text{C}$, 22-24 bar)下進行纖維素轉化反應至所設定的反應時間(1-16小時)，反應結束後迅速以冰浴方式將反應器降至室溫。待纖維素轉化反應完成後，先以離心機將固液相混合狀態的產物分離，固體產物先以去離子水潤洗數次後，再置於蒸發皿內，在真空烘箱(25°C)中烘乾並秤重後儲存於試樣瓶中備用；液體產物則利用高效液相層析儀(HPLC)分析(比對所繪製的各種產物成份之檢量線)，並據以計算出反應產物之產率(Yield)。

3 結果與討論

3.1 纖維素試樣之特性分析

圖一為本研究纖維素試樣在不同球磨時間下的XRD繞射分析結果。由圖中可知，隨著球磨時間的增長，纖維素在結晶區($2\theta \sim 22.5^\circ$)的特性波峰強度逐漸減弱，而在非晶相區(2θ 介於 $13^\circ \sim 17^\circ$ 之間)的特性波峰強度則相應地隨著研磨時間的增長而增強。這顯示球磨前處理可有

效地改變纖維素試樣的晶相並造成其結晶性降低。

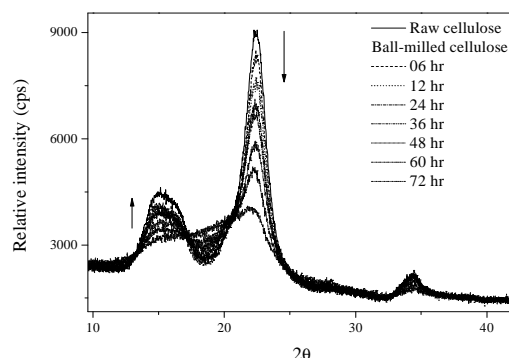


Figure 1: X-ray diffraction patterns of the cellulose samples with various grinding times.

藉由圖一的XRD繞射分析結果，並利用式(1)可以得到纖維素試樣之結晶度隨研磨時間的變化情形(如圖二所示)，由圖二可以觀察到球磨處理前的纖維素結晶度為72%，隨著球磨時間的增加，纖維素的結晶度逐漸降低，研磨時間至72小時後纖維素的結晶度可由原先的72%減少為20%。此外，纖維素的結晶度在初始研磨階段(~48小時)的變化率與48小時後的變化率有所不同，這可能是由於纖維素本身結構組成的影響或者是由於球磨罐中球磨子與纖維素重量比值隨取樣時間而有所改變所致。

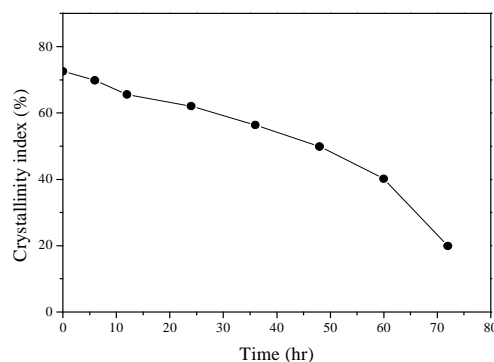


Figure 2: Crystallinity index of the cellulose samples with various grinding times.

圖三(a)為纖維素試樣在不同球磨時間下的粒徑大小分佈圖。由圖中可見纖維素試樣的尖峰粒徑(Peak particle diameter)大約落在 $20\text{--}30\mu\text{m}$ 之間，在球磨處理後的纖維素之粒徑分佈往較小的粒徑方向移動，但相較於不同球磨時間對纖維素結晶度的影響(參見圖二)，研磨前處理對纖維素平均粒徑大小的影響並不顯著(例如研磨時間至48小時後纖維素的平均粒徑僅由原先的 $27.6\mu\text{m}$ 減少為 $23.8\mu\text{m}$ ，而結晶度則由72%減少為50%)。圖三(b)為

未經研磨之纖維素試樣經水熱轉化反應(220°C, 22 bar)不同時間後所得到的粒徑大小分佈圖。由圖中可以觀察到經1小時轉化反應後的纖維素粒徑分佈與初始纖維素的粒徑分佈幾無差異，而在反應時間8小時後的纖維素平均粒徑則明顯變小，且由其粒徑分佈可觀察到具有兩個特性尖峰，這可能與纖維素經反應後的結構性質改變以及所生成產物的沈積有關。

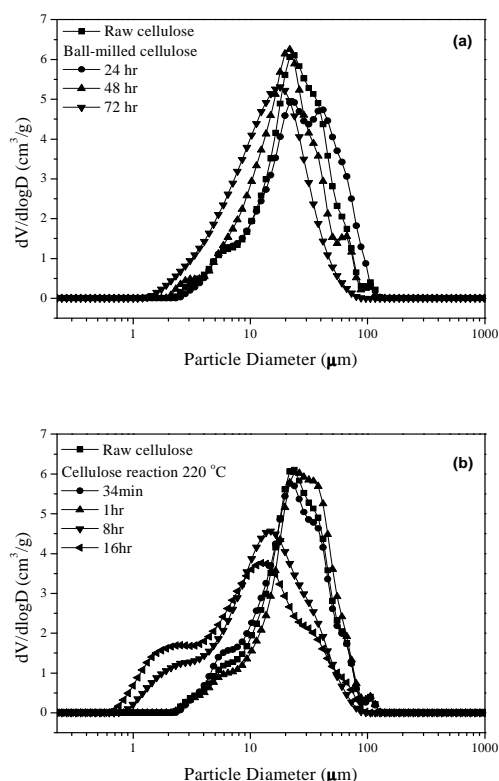


Figure 3: Particle size distributions of (a) the raw cellulose and ball-milled cellulose with various grinding times and (b) the raw cellulose with various reaction times.

3.2 水熱條件對纖維素轉化之影響

圖四為未經研磨纖維素試樣在不同水熱反應條件(180-240°C, 22~24 bar)下進行轉化反應後的葡萄糖及5-HMF產率與反應時間關係圖。由圖四(a)中，我們可以觀察到纖維素轉化為葡萄糖的產率隨著反應溫度(180~220°C)的提升，葡萄糖的尖峰產率會向左位移至較短的反應時間，這表示反應溫度的提升可以縮短得到葡萄糖尖峰產率的製程時間，可由180°C時的8小時反應時間縮短至220°C時的2小時，並且可以得到較高的葡萄糖產率(4.6%)，在反應溫度為200°C以上的條件下，葡萄糖的產率可在1-3小時內達到最高峰，但隨著反應時間的增加，葡萄糖的產率則又隨之減少。而在240°C反應溫度時則是在1小時的反應時間時得到較高

的葡萄糖產率(2.6%)，其後隨著時間增加，由於葡萄糖進一步轉化為5-HMF產物與其他化學品，致使葡萄糖產率隨之降低。

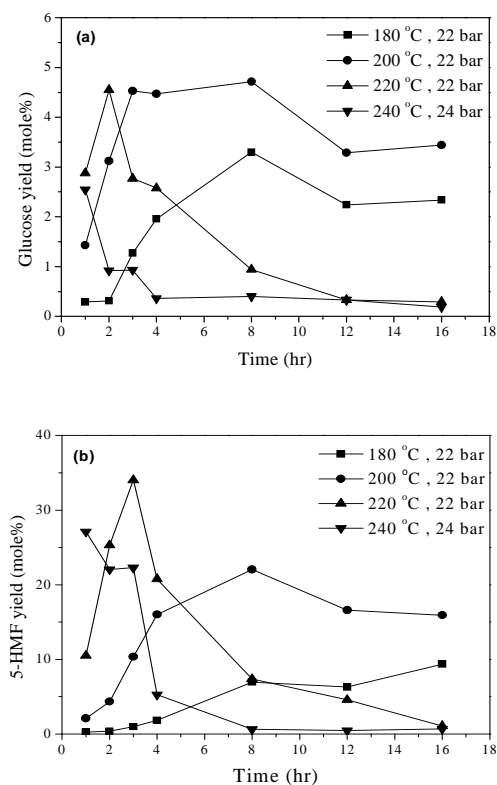


Figure 4: Production yields of (a) Glucose and (b) 5-HMF in the conversion of cellulose under the various hydrothermal conditions.

由圖四(b)的5-HMF產率隨不同反應溫度與反應時間的實驗結果可知，5-HMF的產率隨反應溫度與反應時間的變化情形大致與圖四(a)中對於葡萄糖產率的觀察相同。反應溫度的提升可有效縮短得到5-HMF尖峰產率的反應時間，在到達尖峰產率後，隨著反應時間的增加，產物的產率則隨之逐漸減少，這都是由於葡萄糖與5-HMF在纖維素轉化反應中皆屬於中間產物，隨著到達尖峰產率後的時間增長將使得它們進一步轉化為其他副產物(利用HPLC分析可知其進一步轉化為Furfural等產物)。此外，在本研究中水熱反應條件(溫度220°C，壓力22 bar)下反應時間為3小時可以獲得最高的34%之5-HMF產率。

3.3 球磨前處理對纖維素轉化之影響

圖五為不同研磨時間的纖維素試樣在220°C與22 bar的水熱反應條件下進行纖維素轉化反應後之葡萄糖及5-HMF產率與反應時間的關係圖。由圖五(a)可以看出未經研磨的纖維素試樣(結晶度為72%)可在反應2小時

後得到葡萄糖的尖峰產率為4.6%。而經球磨前處理24小時的纖維素試樣(結晶度為62%)經轉化反應1小時後的葡萄糖產率可達到6.5%。再者，經球磨72小時的纖維素試樣(結晶度為20%)經轉化反應1小時後的葡萄糖產率可進一步提高至11.5%。由此可知經由球磨前處理來降低纖維素的粒徑大小與結晶度，可有助於提升纖維素水解為葡萄糖的反應速率。

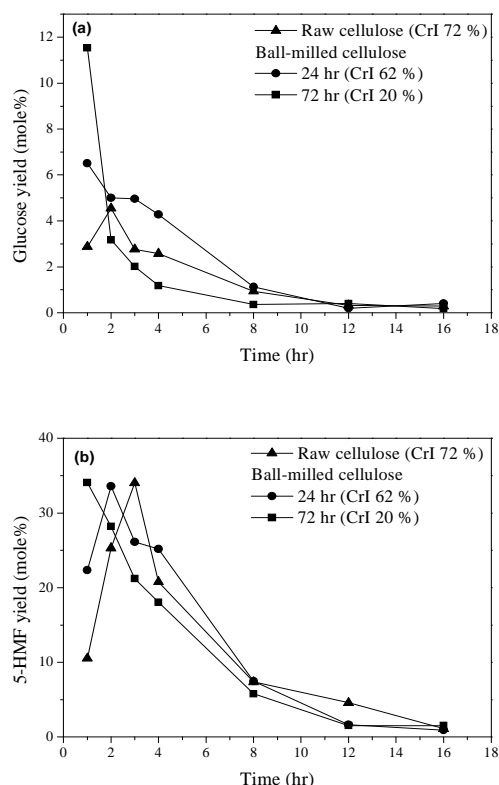


Figure 5: Production yields of (a) Glucose and (b) 5-HMF in the conversion of the raw cellulose and ball-milled cellulose under the hydrothermal conditions (220 °C, 22 bar)

由圖五(b)可以觀察到纖維素試樣在220°C與22 bar的水熱反應條件下，較長研磨時間的纖維素試樣能在較短的時間下得到尖峰的5-HMF產率，例如結晶度為72%的纖維素試樣可在反應3小時後達到5-HMF的最高產率(34%)，結晶度為62%的纖維素則在2小時能達到最高產率33.6%，而結晶度為20%的纖維素於反應1小時的時候已達5-HMF的最高產率(34%)，之後隨著反應時間的增加，5-HMF產率則隨之減少。由以上的產率分析結果可知在此反應條件下不同結晶度纖維素試樣經轉化反應後所能得到的5-HMF最高產率大致相同，皆約為34%，這顯示以球磨前處理降低纖維素的結晶度僅能提高纖維素水解為葡萄糖的反應速率，本質上在相同反應條件

下並不會影響葡萄糖進一步轉化為5-HMF與其他副產物的反應速率。

4 結論

本研究利用球磨預處理纖維素來降低其結晶度，並在水熱條件下轉化纖維素為具有附加價值之化學品。研究結論可歸納如下：

1. 經球磨前處理 72 小時後，纖維素的結晶度可由原先的 72% 減少為 20%。
2. 經球磨前處理 72 小時後的纖維素在溫度 220°C 與壓力 22 bar 條件下反應 1 小時後的葡萄糖與 5-HMF 產率可分別由 2.9% 及 10.5% 提昇至 11.5% 及 34.0%。
3. 隨著反應時間的增長，葡萄糖與 5-HMF 的產率皆隨之降低，反應時間至 12 小時後的葡萄糖與 5-HMF 產率已分別減少為 0.3% 與 4.4%，這顯示最初反應生成的葡萄糖與 5-HMF 已進一步轉化為其他副產物。
4. 球磨前處理能有效地提高纖維素水解為葡萄糖的反應速率與尖峰產率，但在相同的反應條件下並不影響葡萄糖進一步轉化為 5-HMF 的尖峰產率。

本研究的結果有助於纖維素前處理程序參數的獲得，並可作為纖維素轉化為特用化學品的製程開發之基礎資料。

參考文獻

- [1] 李文乾, 鄭仲賢, 林祐生. “纖維酒精的技術與產業發展現況”, *化工*, **55**, pp.46-58, 2008.
- [2] L. T. Fan, M. M. Gharpuray, Y. H. Lee. “Cellulose Hydrolysis”, *Bioengineering Monographs*, Springer, Berlin, Germany, 1987.
- [3] Y. Yu, X. Lou, H. Wu. “Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods”, *Energy & Fuels*, **22**, pp.46-60, 2008.
- [4] Y. Yu, H. Wu. “Significant differences in the hydrolysis behavior of amorphous and crystalline portions within microcrystalline cellulose in hot-compressed water”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, pp. 3902-3909, 2010.
- [5] Y. Yu, H. Wu. “Effect of ball milling on the hydrolysis of microcrystalline cellulose in hot-compressed water”, *AIChE J.*, **57**, pp. 793-800, 2011.