

由稻殼製糠醛之研究

呂美芳 李培華

由稻殼製糠醛之研究

提要 以本省北部的稻殼為原料，用鹽酸、硫酸及磷酸為催化劑，使之加水分解產生糠醛，在常壓下，用不同濃度的酸，分別加熱相當時間，以比較其產率之高低。經發現用 5N 之鹽酸，加熱五小時，所得之產量最高，約為 15%。

糠醛 (Furfural) 為酚·糠醛塑膠 (furfural-phenol plastics) 之原料亦用於精煉石油溶劑，並為硝酸纖維、醋酸纖維及假漆之溶劑，橡膠硫化之加速劑，分析化學上的試劑，糠醛為製其重要衍生物呋喃甲醇 (furfuryl alcohol) 及四氫呋喃 (tetrahydrofuran) 之原料，前者可作溶劑，用於製濡濕劑 (wetting agents) 及樹脂 (resins)；後者為高分子化合物之溶劑，格林納 (Grignard) 試劑，金屬氫化物 (metal hydrides) 等反應之介質。糠醛之合成法迄未完成，悉由農產品之廢料得之。由於其消耗量年有增加，在 1973~1974 一年間，價格上漲 25 %⁽¹⁾。價格上漲因素固多。然需要量與日俱增勿待贅言，本實驗之目的在以台北地區的稻殼，用鹽酸、硫酸及磷酸，於常壓下，熱至沸騰，使之加水分解，找出最有利於糠醛生成的條件。

1. 精確稱取稻殼 0.2 克，實驗方法 (稻殼經過 80°C，半小時之乾燥後使用但未弄碎) 置圓底燒瓶中；加入 1 N 之鹽酸，在電動熱砂盤上加熱 (迴流) 1 小時 (稻殼取自台北近郊不同地區，經混合後取用)。

2. 加熱時間各為 1、2、3、4、5 及 6 小時，由沸騰時開始計時。

3. 稻殼的重量分別改為 0.4 公克、0.8 克及 2 克，各做同樣的實驗。

4. 鹽酸的濃度分別改為 2 N、3 N、4 N、5 N 及 8 N，各做同樣的實驗。

5. 次將鹽酸改為硫酸和磷酸，分別重複以上的實驗。

6. 停止加熱後約 30 ~ 60 分鐘，取出，過濾，去其殘渣，分析濾液中所含糠醛的量，過濾時，以同濃度的酸沖洗數次。

7. 糠醛之定量，可用 orcinol 法，使糠醛與 orcinol 作用，在 630 nm 發生吸收。另外也可用碘滴定法 (Iodometry)⁽²⁾。本實驗採取後者，將每一個試品，定量四次，而取其平均值。

8. 每次使用的酸之體積均為 20 cc，而以

$\frac{\text{稻穀重量 (g)}}{\text{酸之體積 (ml)}}$ 之比來觀察。即 $\frac{0.2}{20}$ 、 $\frac{0.4}{20}$ 、 $\frac{0.8}{20}$ 、 $\frac{2.0}{20}$ ，各以其比值 0.01、0.02、0.04 及 0.1 作為繪製曲線之坐標，俾便比較。

結果與討論

(一) 使用鹽酸時，糠醛生成量之比較：

1. 鹽酸的濃度為 1 N 時；

由圖 1 得知，稻穀的重量與酸之體積比較小時，產率較高。表示對定量的稻穀，定濃度的鹽酸，酸之體積愈大，產率愈大。加熱 1、2、3 小時，產量極為接近，4、5 小時，則產量提高。惟稻穀重與酸體積比較大時，加熱時間的影響很小。

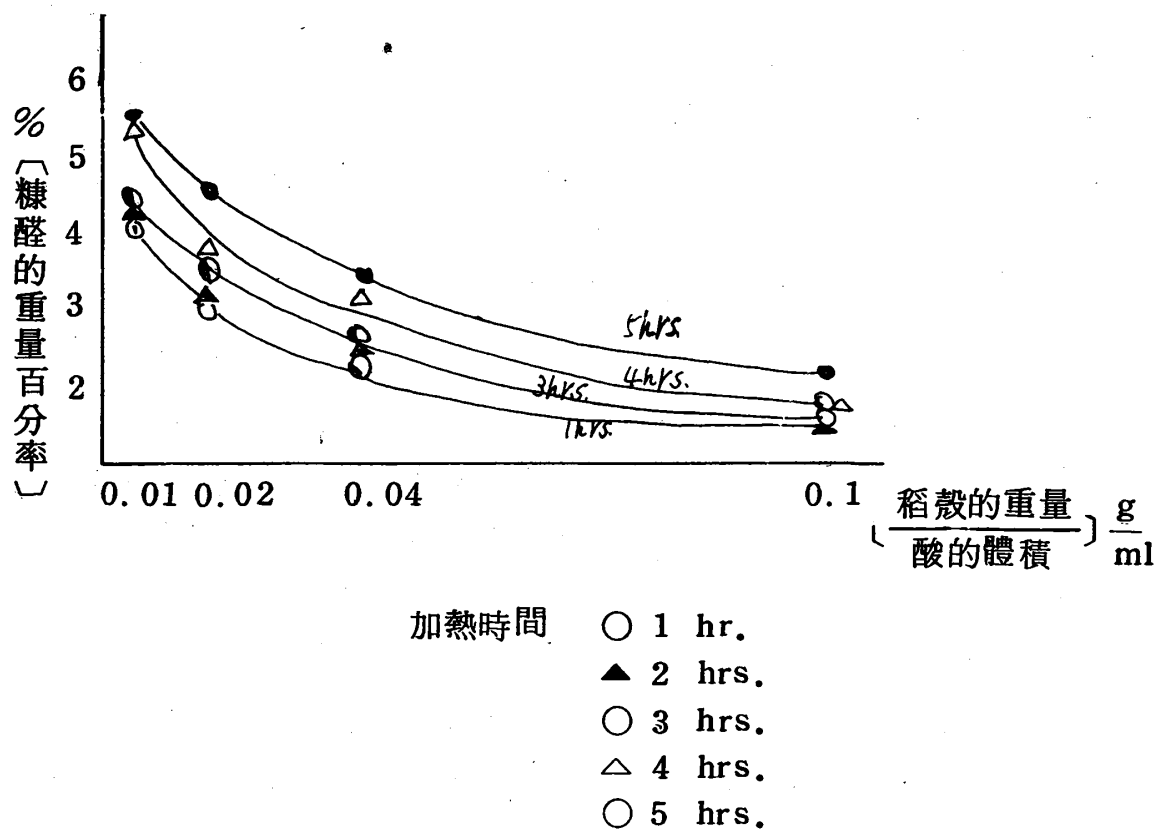


圖 1 1N HCl 與稻穀的作用，產生糠醛的重量百分率

二

2. 鹽酸的濃度改為 3 N 及 5 N，其結果在圖 2 及圖 3。由圖 4 知，加熱時間為 5 小時時，糠醛之產率最高，加熱至 6 小時 7 小時產率反而降低。由圖 1，2，3 可知，隨著酸的濃度增加，糠醛的產率亦有增加的趨勢，故改用 8 N 的鹽酸，與 3 N、5 N 之比較見圖 5。但 8 N 與 3 N 之生成率頗為相近，較 5 N 為少，顯示糠醛的產率並不隨酸之濃度增加而增加。

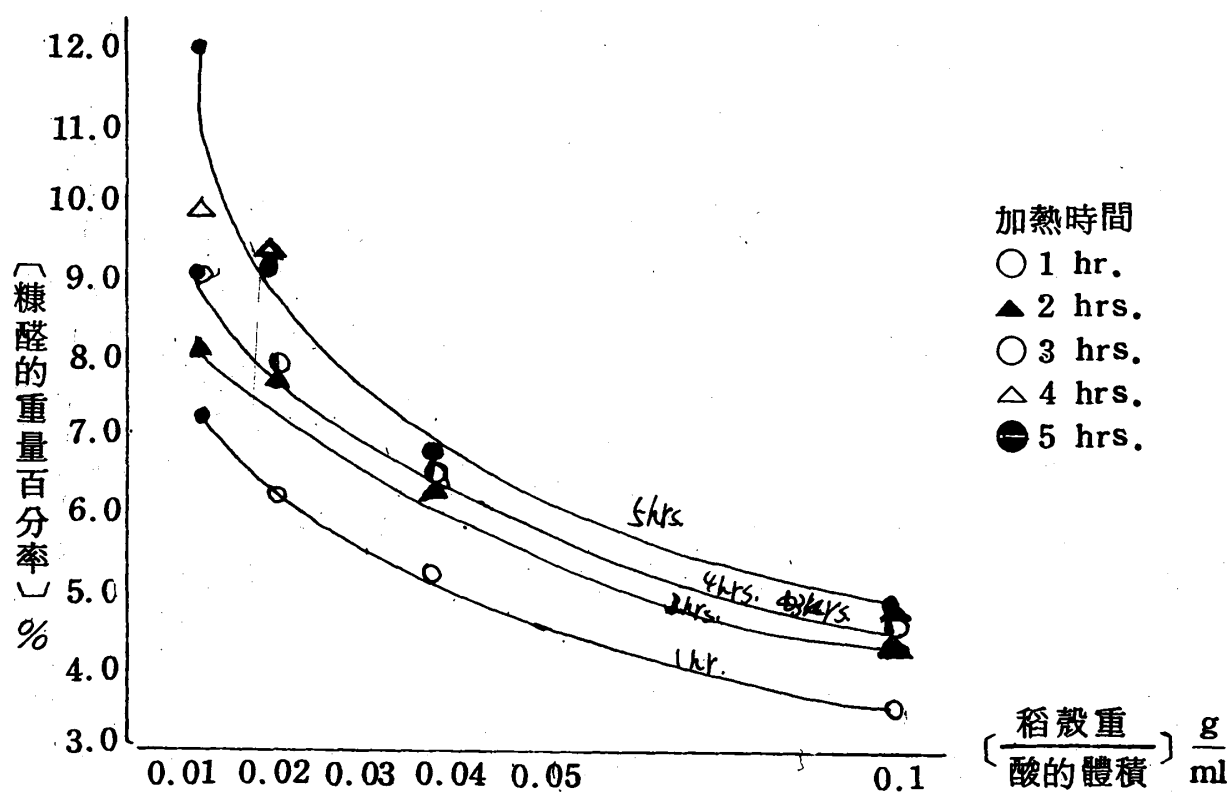
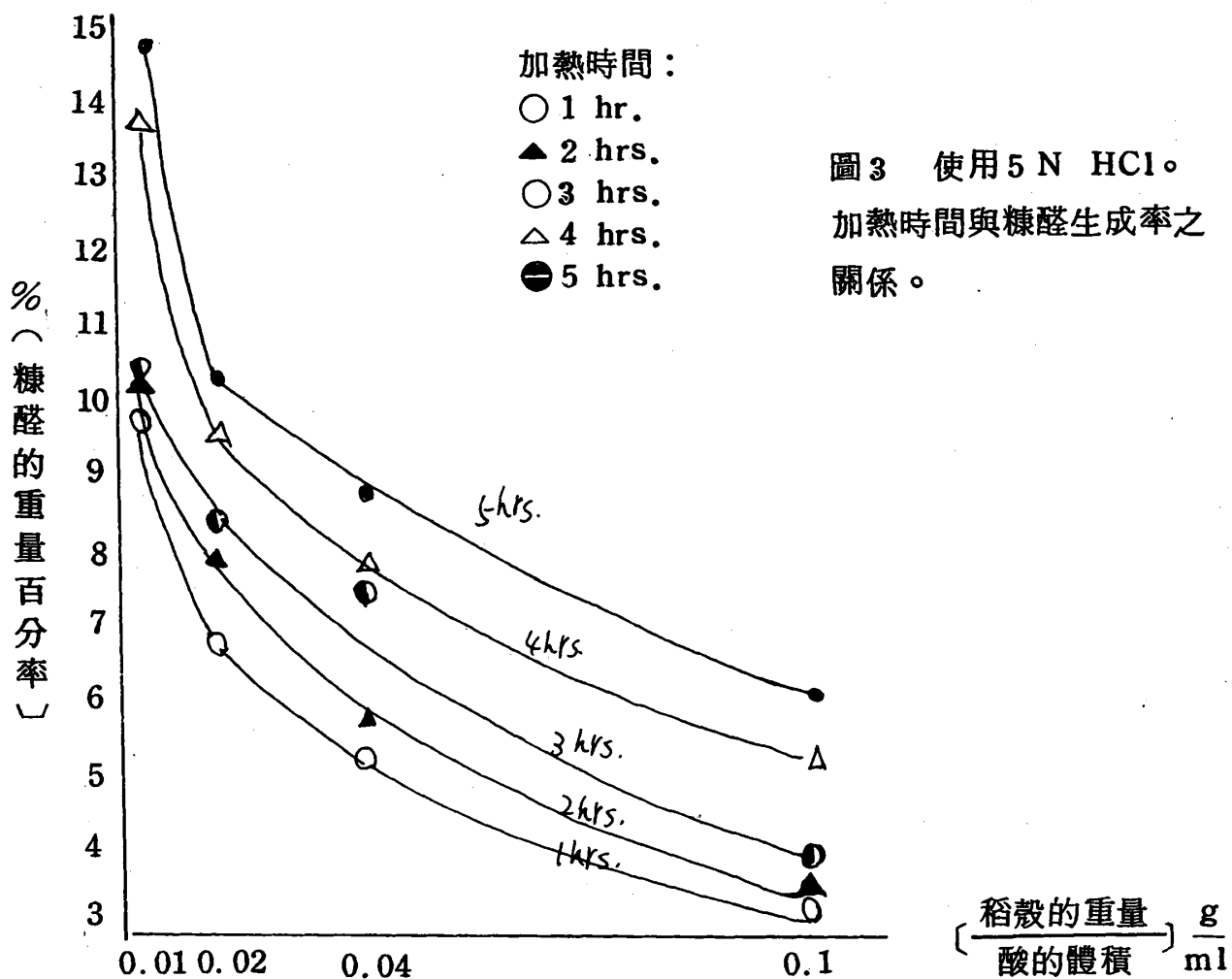


圖2 使用 3 N、HCl 時，加熱時間與糠醛生成率之關係

由稻殼製糠醛之研究

圖3 使用 5 N HCl。
加熱時間與糠醛生成率之
關係。

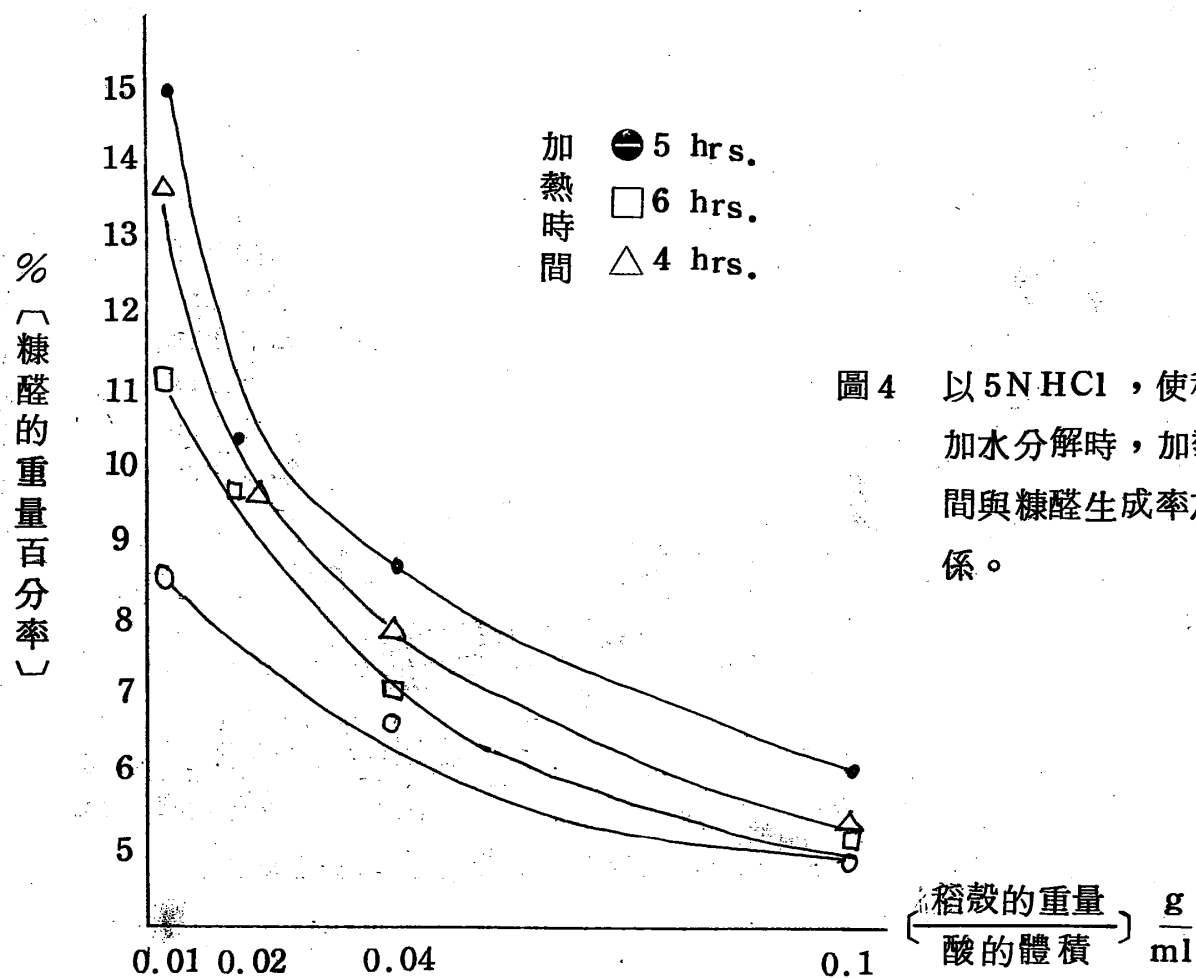


圖 4 以 5N HCl，使稻殼加水分解時，加熱時間與糠醛生成率之關係。

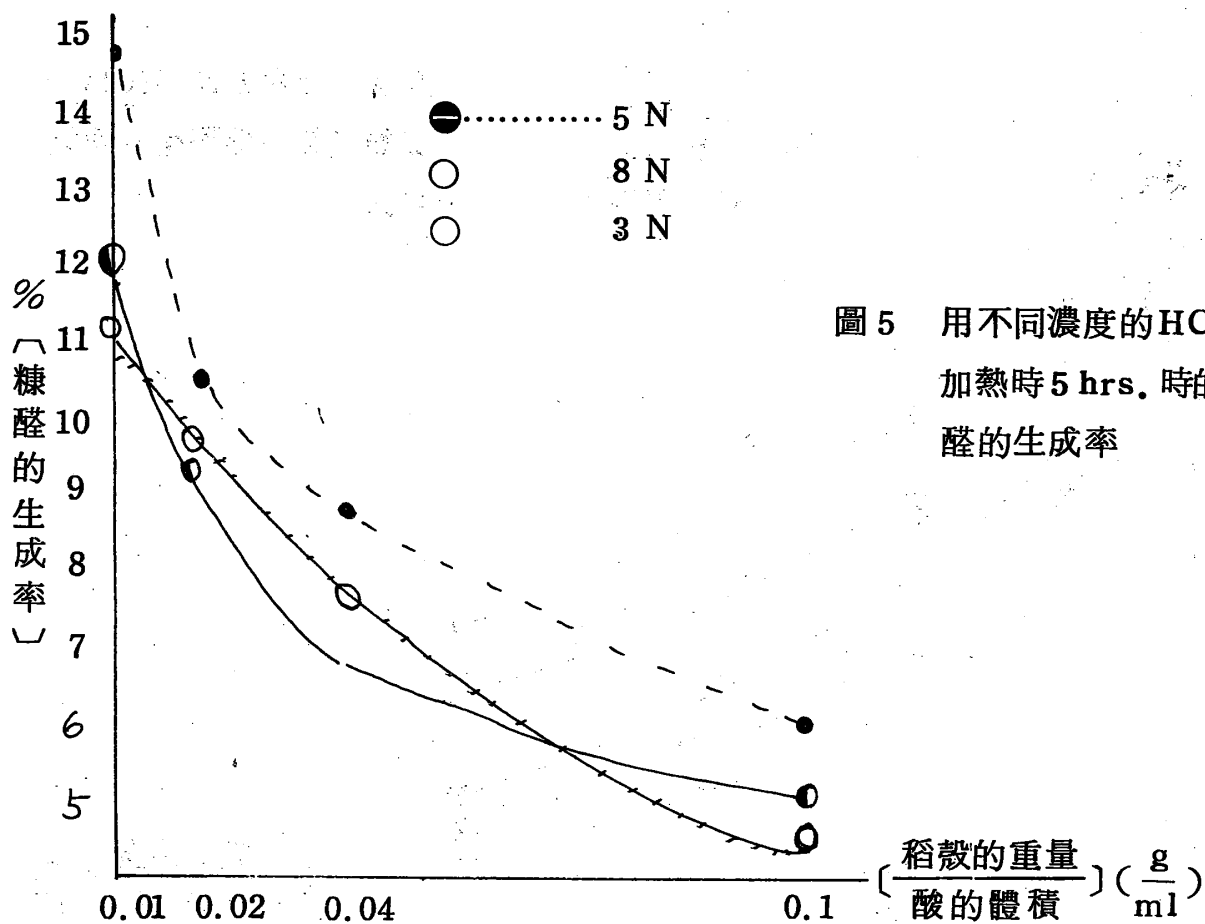
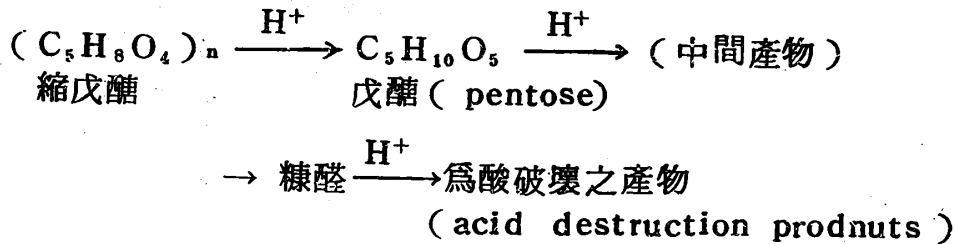


圖 5 用不同濃度的 HCl，加熱時 5 hrs. 時的糠醛的生成率

3. 依 Dunlop⁽³⁾，縮戊醣 (pentosan) 經酸之加水分解，產生糠醛的反應為：



此與實驗結果符合，酸的濃度太高，加熱時間太長時，會使糠醛之產率減低。

4. 使用鹽酸使稻殼分解製糠醛時，最有利的條件為；使用 5 N 之鹽酸，加熱 5 小時，至稻殼重量與酸體積之比，在本實驗範圍內，愈低愈佳，但太低時，體積會增加很多，精製頗為不便，故比值不應小於 0.01。

5. 就鹽酸之濃度而言：

$$5\text{ N} > 3\text{ N} (\div 8\text{ N}) > 1\text{ N}$$

就加熱時間而言；

$$7\text{ hrs} < 6\text{ hrs} < 5\text{ hrs} > 4\text{ hrs} > 3\text{ hrs} > 2\text{ hrs} > 1\text{ hr}$$

(二) 使用硫酸時，糠醛生成量之比較：

1. 圖 6 係使用 1 N 之硫酸之實驗數據，由是可知加熱時間之長短，影響甚小。稻殼的重量與酸的體積比，對糠醛之產率影響亦不大。

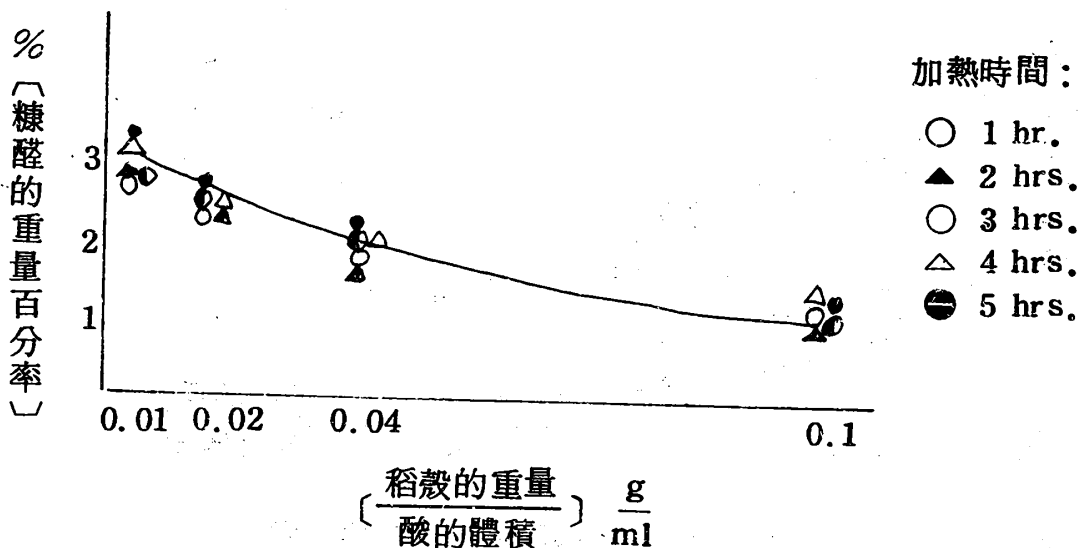
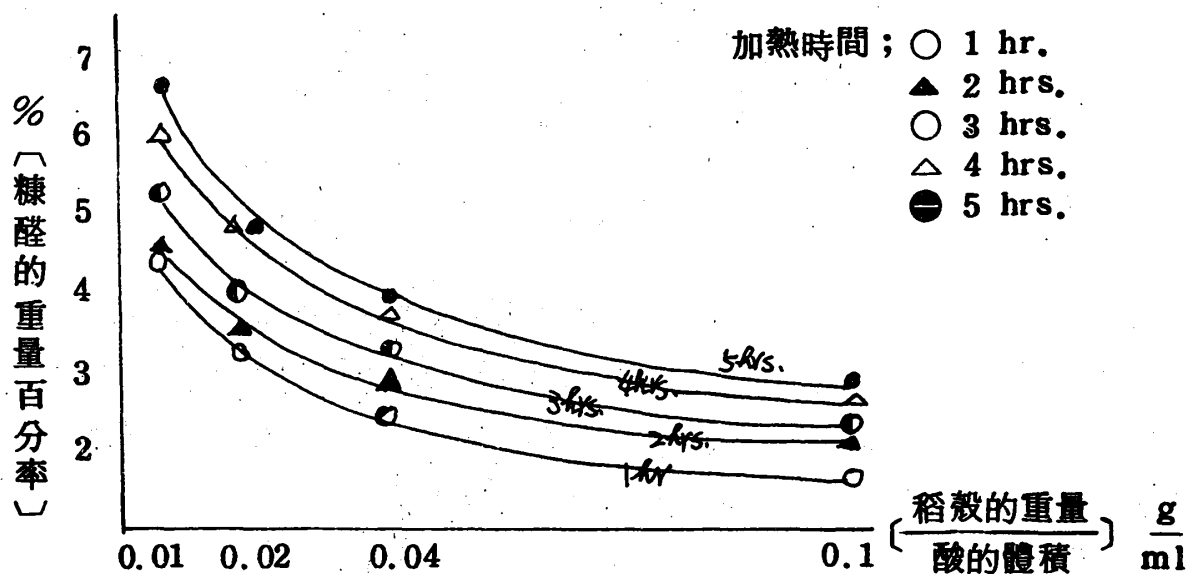
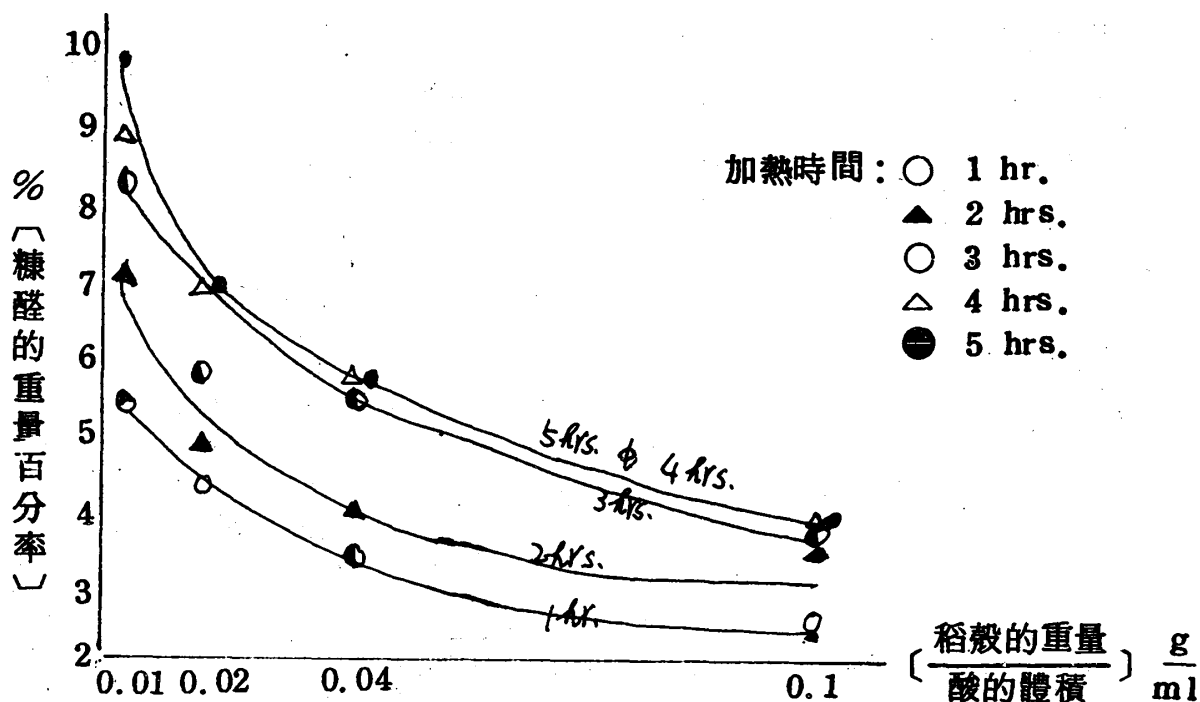


圖 6 使用 1 N H_2SO_4 ，加熱時間與糠醛生成量之關係

2. 圖 7 圖 8 及圖 9 各為使用 3 N，5 N 及 1 N 之硫酸的情況，可知加熱時間與酸體積的改變，對糠醛產率之有利順序為：

圖 7 使用 3 N H_2SO_4 ，反應時間與生成率的關係圖 8 使用 5 N H_2SO_4 ，反應時間與生成率的關係

$$5\text{ N} > 3\text{ N} > 1\text{ N}$$

對 1 N 之 H_2SO_4 ：

$$5\text{ hrs} \div 4 \div 3 \div 2 \div 1\text{ hr.}$$

但使用 5 N 及 3 N 之硫酸，加熱時間愈長愈佳：

5 hrs > 4 hrs > 3 hrs > 2 hrs > 1 hr

3 依蘇聯 1959 年的專利，將青菜用 3 ~ 5 N 之硫酸處理以製取糠醛⁽⁴⁾，其後又以各種不同的植物製取糠醛⁽⁵⁾。

4 由前面的結果，從圖 6 至圖 8 很明顯的看出，硫酸的濃度宜為 5 N，加熱最好為 5 小時。但條件相同時，用鹽酸所得之糠醛較多。

(三) 使用磷酸時，糠醛生成量之比較：

1 圖 10 為使用 3 N 之磷酸，圖 11 為使用 5 N 之磷酸之情況，由是可看出延長加熱時間，對糠醛之產率沒有多大幫助。圖 9 為使用 1 N 之磷酸，隨加熱時間之延長，產率雖有增加，但也極為有限。

由稻殼製糠醛之研究

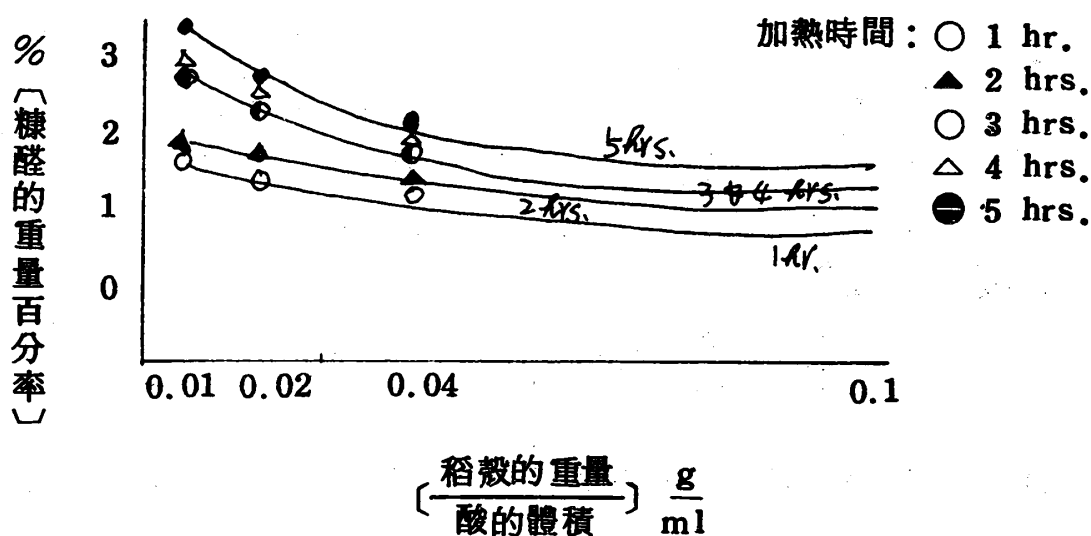


圖 9 使用 1 N H_3PO_4 ，加熱時間與生成率的關係。

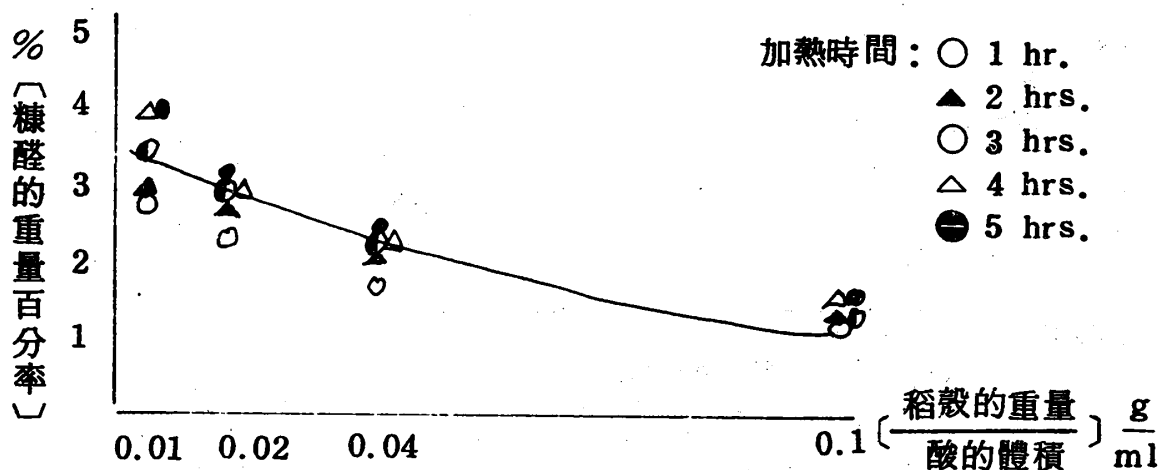


圖 10 使用 3 N H_3PO_4 ，加熱時間與生成量的關係。

2 對糠醛之生成量而言，磷酸之濃度：

$$5\text{ N} \div 3\text{ N} \div 1\text{ N}$$

而加熱時間，用 1 N 之磷酸時：

$$5\text{ hrs} > 4 > 3 > 2 > 1\text{ hr}$$

用 3 N 及 5 N 之磷酸時：

$$5\text{ hrs} \div 4 \div 3 \div 2 \div 1\text{ hr}$$

圖 12 為加熱 3 小時，比較磷酸之濃度對糠醛產量之影響。

3 在相同之條件下，用磷酸所得糠醛之量均較用硫酸為少。

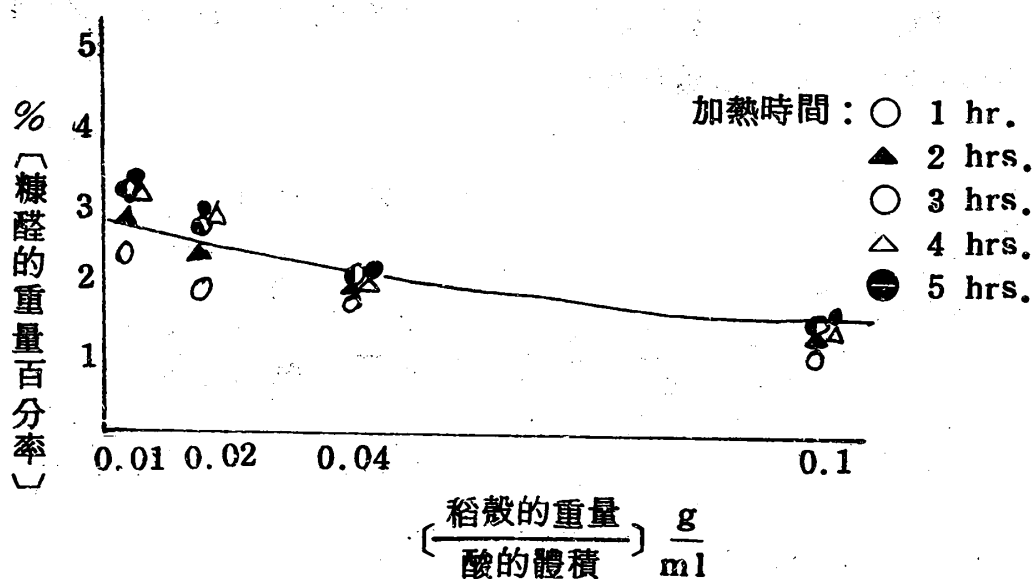


圖 11 使用 5 N H_3PO_4 ，加熱時間與生成率的關係

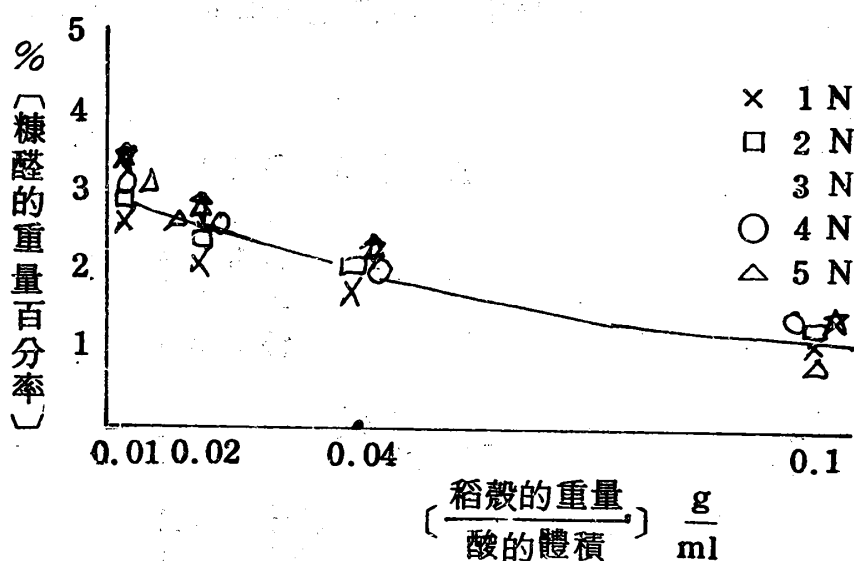
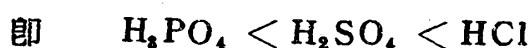


圖 12 不同濃度的 H_3PO_4 ，加熱時間 3 小時，所得糠醛的重量百分率。

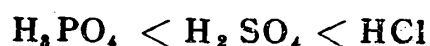
四使用三種酸之綜合比較：

1 圖 13 爲鹽酸、硫酸及磷酸，均以加熱一小時所作之比較，可知用 5 N 及 1 N 時均以鹽酸最好，磷酸最差。就磷酸的濃度而言，5 N 較 1 N 爲佳。



$$1 \text{ N} < 5 \text{ N}$$

2 圖 14 係將加熱時間固定爲 5 hrs，比較 1 N 及 5 N 對糠醛產量之影響：



加熱時間爲 5 hrs 時， $1 \text{ N} < 5 \text{ N}$

加熱時間爲 1 hr 時，則



在濃度相同時，鹽酸遠較磷酸爲佳，可能與氫離子之活性有關。濃度相同時，氫離子之活性爲：



由糠醛產率之影響既與此順序一致，顯示氫離子之濃度對糠醛之產生有極重要之

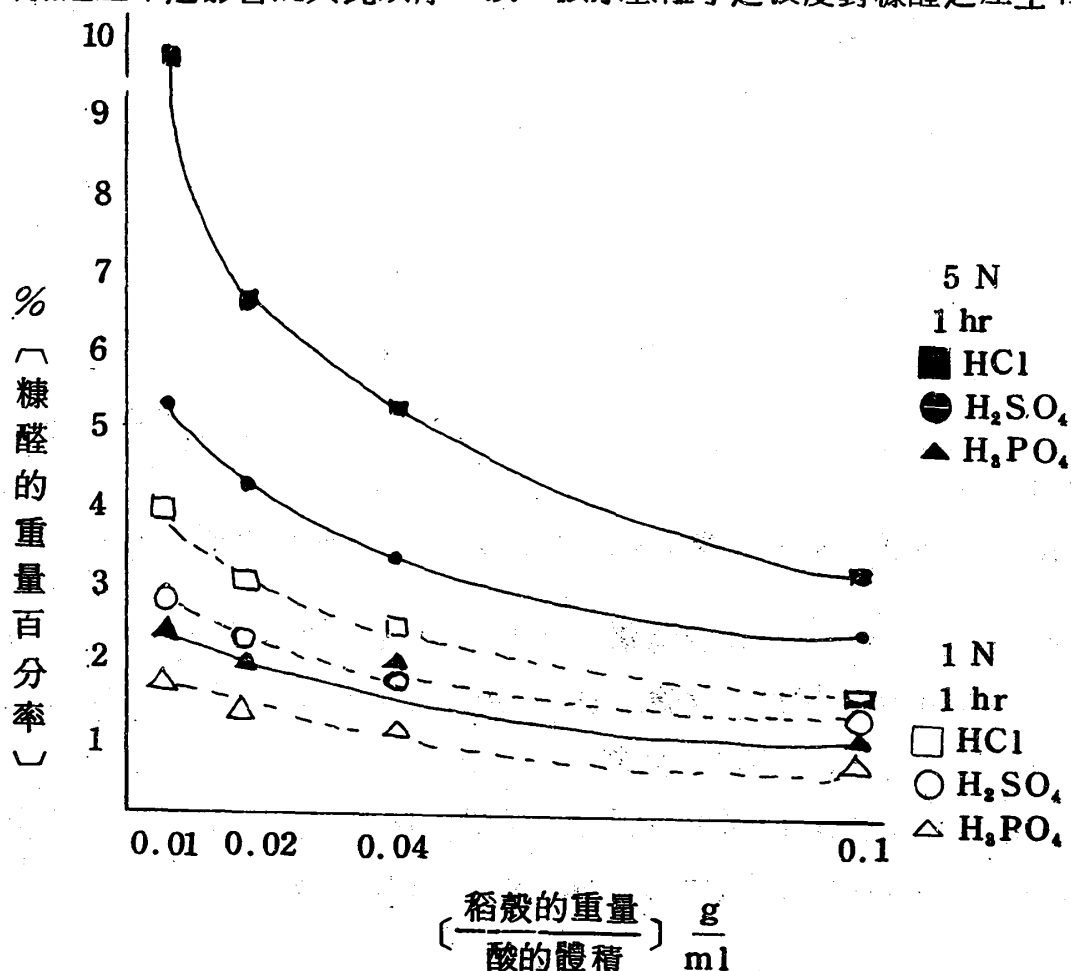


圖 13 不同濃度的各種酸，作用時間 1 小時，所得糠醛之重量百分率

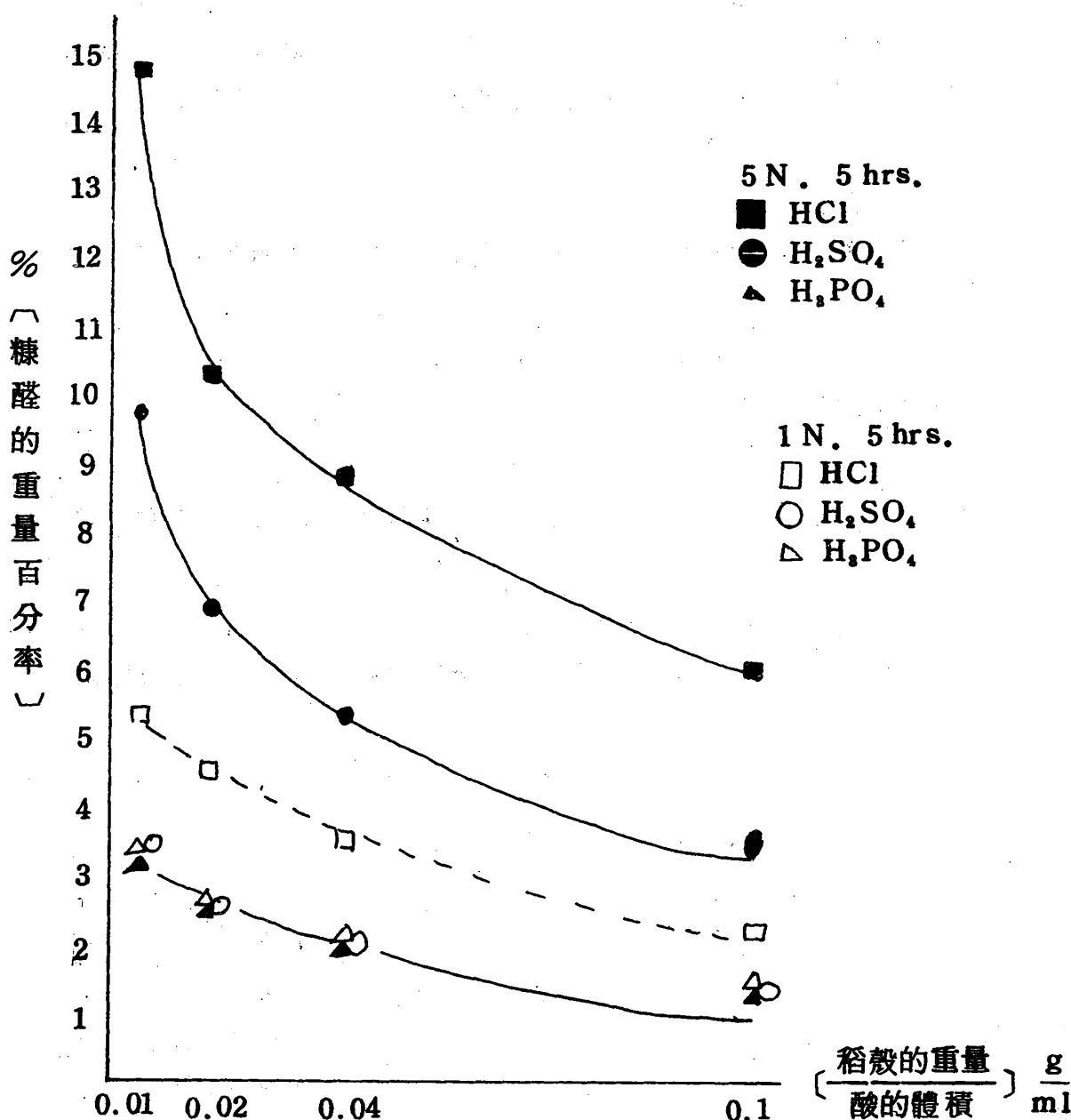


圖 14 不同濃度的各種酸，作用時間 5 小時，所得糠醛的重量百分率

影響。在 25°C 時，1 N 之鹽酸中之氫離子之活性為同濃度的硫酸氫離子活性的 6 倍。在 4 N 時則為 10 倍⁽⁶⁾，但本實驗之結果，用鹽酸之結果並未達到硫酸之 10 倍，乃因氫離子濃度之增加，同時亦抑制生成物的增加。

3 酸的濃度與稻殼重量及酸體積比值對糠醛產量之影響，依 Seaman 對木材之加水分解⁽⁷⁾，使用稀硫酸和高溫與本實驗之結果有同樣意義。

結 語

1 用稻殼為原料，以鹽酸、硫酸及磷酸為催化劑，使之加水分解時，在同樣

條件下，以塩酸之效果最佳，磷酸則最差。

所謂同樣條件係指加熱時間，酸之濃度，及所使用之酸的體積而言。在本實驗中，酸的體積乃以：

$$\frac{\text{稻殼重量}}{\text{酸的體積}} \text{ 表示}$$

2 以效果最好的塩酸而言，加熱時間在 5 小時以下時，加熱時間愈長愈好，但超過五小時反而不好。

3 就塩酸而言，濃度在 5 N 以下，愈濃愈好；但濃度超過 5 N，則產量反而減少。

4 使用低濃度的硫酸及任何濃度的磷酸時，加熱時間對生成物的影響不大。

5 使用不同濃度的磷酸，對糠醛之產率影響也極小。

參考文獻

- (1) " Chemical Economic Handbook " , Stanford Research Institute, California, Chemical Marketing Reporter. (1968)
- (2) " Standard & Suggested Methods " , TAPPI T223 ts-63, Pentosans in pulp, New York, (1970)
- (3) A.P. Dunlop, Ind. Eng. Chem., 40 204—209. (1970)
- (4) A.P. Zakoshchikov, S.A. Zakoshchikov & V.I. Roshchina, U.S.S.R. 123527, Nov.9, C.A.54, 8086 b (1959)
- (5) A.P. Zakoshchikov & S.V. Abramyants, Sb.Tr. Most. Technol. Inst. Mestn., Prom. Moscow, 27—29; C.A. 58, 2419 e (1961)
- (6) " The Oxidation states of the elements & their potentials in aqueous solution " . 2nd. Ed., Prentice-Hall. Inc. Engle Wood Chiff. N. J. 354. (1952)
- (7) J.F. Seaman, Ind. Eng. Chem.37, 43—52 (1945)