

從甘蔗渣製取糠醛的初步研究

李子誠 劉顯邦 胡蘄慧

(化學系)

I. 前 言

遠在 1832 年 Döbereiner^[1] 用硫酸及二氧化錳與蔗糖加熱蒸餾，發現糠醛，但當時人們對於糠醛的性質及反應，還沒有充分的認識。

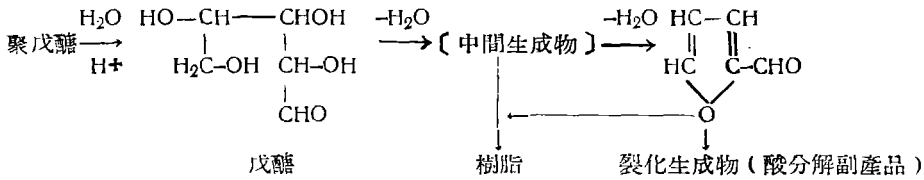
自 1920 年後，化學家對於糠醛的物理性質和化學性質，以及它的來源漸漸清楚了。

糠醛具有種種重要的工業用途，尤其是在第二次世界大戰以後，它已經變為重要工業原料之一，並已大量製造，故有人稱之為“苯後起之秀”。它被廣泛地應用於：燃料、染料、顏料、合成樹脂、電木、溶劑、清潔劑、鞣劑、消毒劑、殺虫劑、保護種子、精煉石油、精煉潤滑油、分離高碘價油和煤焦油、提煉松香、用作有機酸脂分散劑等。我國四川現設廠利用五倍子的棣酸和糠醛縮合製成塑料^[2]，品質十分優良。

糠醛的製取研究，1921 年 Laforge^[3] 曾在加壓下用水蒸解玉蜀黍芯，1923 年他^[4] 又用稀酸作觸媒蒸解玉蜀黍芯作製造糠醛的研究。1934 年蘇聯 Арбузов^[5] 用麥桿為原料，和不同濃度的硫酸、鹽酸、磷酸、硫酸氫鹽在不加壓或加壓下蒸餾進行製造糠醛的研究。1946 年我國薛愚、胡文徵^[6] 分別用米糠、麥麩、玉蜀黍桿、蔗渣、松木、瓜子殼等，以 12% 的鹽酸、硫酸、磷酸及醋酸進行蒸解，作糠醛產量的比較。以後方堅斌、薛愚又在加壓或不加壓下試過各種原料，製造糠醛。1948 年彭光欽、溫天時^[7] 亦做過農村副產品製造糠醛產量的比較試驗，在常壓下按 Gilman^[8] 裝置加酸分解，又在加壓下或不加壓下處理玉蜀黍芯。1952 年陳窠^[9] 也用加壓法水解穀殼製造糠醛。

按前人研究的結果，在常壓下蒸解富含聚戊糖原料，則酸的濃度必須在 12% 以上，而加壓則可縮短蒸餾的時間，並可減低酸的濃度^[4,7]。加壓加酸有利於糠醛的生成，但壓力大小、溫度的高低及酸的濃度等因素對於糠醛的產量，有極重要的影

響。蓋含聚戊糖的原料生成糠醛，乃先水解生成戊糖，再變成糠醛，其反應大致按以下步驟^[10]：



因為蒸解過程中，同時生成樹脂物質和酸分解副產品（如醋酸），所以製造時條件的選擇，至為重要。

糠醛是淡黃色油狀液體，久置則變黑色，沸點 161.7°C/760 毫米(87.37°C/61.8 毫米)、比重 1.1545(25°C)、折光率 n_D^{25} 為 1.52345，具苦杏仁及玉桂油氣味。

華南地區盛產甘蔗，榨取蔗汁後的甘蔗渣，除可用作燃料和製紙外，在文獻上找出它含糠醛量高達 17.4%^[11]，作者認為利用甘蔗渣作製造糠醛的研究，不特是一種結合地區性原料的利用研究，且有生產的經濟價值，意義重大。

II. 實驗和定量方法

甲、壓力鍋：壓力鍋是一個具黃銅襯裏，附有壓力計、電熱裝置、自動調節壓力和記錄時間，另可裝上溫度計的。此鍋容積二畝，耐 25 大氣壓力，約相當於 225°C，作者應用此鍋進行實驗，加入樣品和溶液量，最多不超過其容積 3/5。

乙、原料：甘蔗渣為本實驗的主要原料，它是廣東市頭糖廠贈送的，經過晒乾儲藏備用，因樣品經已碾碎，可直接應用，不必細磨，處理甚便，故利用甘蔗渣作為糖廠副業以生產糠醛，最合經濟條件。作者亦曾以穀殼、玉蜀黍芯、玉蜀黍包衣作原料，進行試驗。

丙、製造方法：先放入一定量樣品於壓力鍋中，次注入一定量稀硫酸溶液，溶液量務須浸沒樣品，將鍋蓋緊閉，並將蒸氣出口活門關閉，通入電流加熱，至鍋內內容物開始沸騰時，打開蒸氣出口活門，讓鍋內空氣排出，旋將出口活門關閉，按規定條件處理，至達到條件要求後，打開蒸氣出口活門，讓糠醛水溶液通過冷凝裝置冷卻以收集之（用兩支直型冷凝管較好），用醋酸苯液溶液檢定最後蒸餾液中是否尚有糠醛存在，收集糠醛水溶液量大致是比加入液體量少 200 毫升（以每百克樣品計），其中最後收集的 150 毫升是在不加熱情況下（即此時不接電源），讓糠醛水溶液利用壓力鍋餘熱蒸出。至於鍋內殘渣尚有微量糠醛，因洗滌和過濾不容易，

作者未測定它的含量，故下述實驗數據並不包括這項含量。

丁、測定方法：因甘蔗渣可製得糠醛的可能理論含量，須先測定，以資與實驗製得糠醛量作引証比較，故先討論測定方法。

1. 理論含量的測定：按 A. O. A. C. [12] 法秤取樣品2—5克，放在蒸餾瓶中，加100毫升12% HCl 及素燒瓷數片，將蒸餾瓶放在鉄絲網上，接上冷凝裝置，加熱，慢慢升高溫度，控制每10分鐘約蒸出30毫升以上，立即加入30毫升12% HCl，如此繼續收集至360毫升。慢慢加入已配好的藤黃酚溶液（加入藤黃酚約為可能生成糠醛量的兩倍，充分攪拌，溶液轉黃色，後轉綠色最後生成幾近黑色無定形沉澱）。以12% HCl 稀釋至400毫升，放置過夜，使沉澱完畢。用已知恒重的古氏坩堝過濾，用蒸餾水洗滌後，在電烘箱烘四小時（100.—105°C），在秤量瓶中秤至恆重，按柯白氏（Kröber）[12] 的經驗公式計算糠醛可能的理論含量。

柯白氏公式：糠醛 = $(P + 0.0052) \times C$

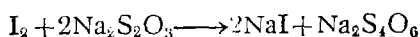
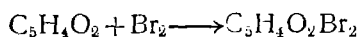
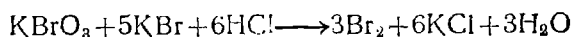
P = 沉澱重量 C = 常數

P 在 0.03 克以下，C 是 0.5170

P 在 0.03—0.30 克，C 是 0.5185

P 在 0.30 克以上，C 是 0.5180

2. $\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$ 滴定法：此法較藤黃酚法為準確，實驗手續簡單方便，因此作者在實驗過程中，主要採用此法，但此法一般與藤黃酚法相差1—2% [13]，作者實驗結果亦符合前人所言。測定方法大致按 Hughes 及 Acree 改良法 [14]，用吸量管吸量糠醛水溶液5毫升，又量取5毫升20% KBr，注入碘量瓶中，次注入40毫升6% HCl，冷卻至0—2°C，用吸量管吸量25毫升0.1N KBrO_3 注入上述混合液中，維持在0—2°C 下十分鐘，加入10毫升10% KI，用力搖勻，以0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定析出的 I_2 ，以澱粉液為指示劑，滴至紫藍色消失為止。



1 毫升 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \approx 0.004803$ 克糠醛

III. 實驗數據

甲、甘蔗渣和其他原料的糠醛可能理論含量，按藤黃酚法及 $KBrO_3-KBr$ 法測定結果（用 A.O.A.C. 法水解）如表一。

表一 甘蔗渣和其他原料的理論糠醛含量

樣品	樣品重 克(乾基)	測定方法	測定採用量	糠醛含量 %
甘蔗渣	3.038	藤黃酚法	蒸餾液全量 1/5	17.44
		$KBrO_3-KBr$ 法	蒸餾液全量 1/10	16.21
穀殼	4.512	藤黃酚法	蒸餾液全量 1/5	11.50
		$KBrO_3-KBr$ 法	蒸餾液全量 1/10	10.54
玉蜀黍芯	3.572	藤黃酚法	蒸餾液全量 1/5	21.43
		$KBrO_3-KBr$ 法	蒸餾液全量 1/10	20.06
玉蜀黍包衣	4.914	藤黃酚法	蒸餾液全量 1/5	21.31
		$KBrO_3-KBr$ 法	蒸餾液全量 1/10	19.90

乙、 H_2SO_4 為催化劑，在壓力鍋蒸解的試驗：用壓力鍋蒸解甘蔗渣以製取糠醛，其產量與下列條件有關：

- 蒸解溫度（相應壓力）；
- 原料量和水量的比例；
- 酸類催化劑和原料的比例；
- 蒸解時間。

現將作者進行這些條件試驗和所得的數據，分述如下：

1. 蒸解溫度（相應壓力）的影響：作者根據前人實驗總結^[8,4,6,7,9]及一些初步探討，決定採用原料量和水量比例為 1:10，每百克風乾原料用 2 克濃 H_2SO_4 （比重 1.84），分別在不同溫度（相應壓力）下加熱處理 20 分鐘（預熱至所須溫度的時間一般為 50 ± 2 分鐘），維持在該溫度進行收集由壓力鍋中蒸出的糠醛水溶液，用 $KBrO_3-KBr$ 法測定其含量（見 II 實驗方法及測定方法），結果如表二。

表二 100 克風乾甘蔗渣(含水份 11.2%)，濃硫酸 2.0 克，蒸解時間 20 分鐘，原料量和水量比例 1:10

實驗編號	蒸 煮 溫 度 °C	糖 醛 含 量	
		克	% (乾基)
1	160-162	9.52	10.71
2	170-172	10.58	11.91
3	180-182	11.13	12.54
4	180-182	10.98	12.36
5	190-192	10.58	11.91
6	202-204	7.73	8.71

2. 原料量和水量的比例：按蒸解溫度最優條件為在 180-182°C 下進行，除水量變更外，其他情況不變（原料用量 100 克，濃硫酸 2.0 克，預熱 50±2 分鐘，在 180-182°C 加熱處理 20 分鐘，按 III 乙、1. 所述收集及測定），結果如表三。

表三 原料量和水量的比例對產量的關係

實驗編號	原料量與水比例	糖 醛 含 量	
		克	% (乾基)
7	1:6	8.87	9.98
8	1:7	9.52	10.72
9	1:8	10.21	11.49
10	1:8	9.96	11.21*
11	1:9	10.91	12.27
12	1:9	10.75	12.10
3*	1:10	11.13	12.54
4*	1:10	10.98	12.36

* 見表二

3. 濃硫酸量和原料量的比例：按 1 及 2 蒸解溫度為 180-182°C，原料量和水量比例 1:10 為最宜，故採用之，除變更濃硫酸量與原料量比例外，其他情況不變（原料用量 100 克，預熱 50±2 分鐘，原料量與水量比例 1:10，在 180-182°C 加熱處理 20 分鐘，按 III 乙、1. 所述收集及測定。）

表 四 原料量和硫酸量的比例對產量的關係

實驗編號	硫 酸 克	糖 醛 含 量	
		克	% (乾基)
13	0.5	9.87	11.10
14	1.0	10.86	12.22
15	1.5	11.22	12.62
16	1.5	11.22	12.62
3*	2.0	11.13	12.54
4*	2.0	10.98	12.36
17†	2.0	11.35	12.77
18	2.5	10.80	12.15
19	3.0	10.47	11.78
20	4.0	9.80	11.03
21	4.0	9.66	10.86
22	6.0	7.37	8.29
23	6.0	7.45	8.38
24†	8.0	6.31	7.10

* 見表二 † 收集蒸餾液總量較其他實驗為高,故產量亦較高,見討論丙。

4. 蒸解時間: 由上述 1, 2 及 3 項條件來看, 溫度 180-182°C, 原料量與水量比例 1:10, 每百克原料用濃硫酸 1.5-2.0 克的條件比較恰當, 但作者認為生產上若用微許較濃的酸, 苟能縮短蒸解時間, 因而可節省燃料, 更屬有利。故作者乃將酸量提高, 在 180-182°C, 原料量與水量比例 1:10, 硫酸用量 2.0 克和 4.0 克下變更蒸解時間(預熱時間不計)進行試驗。若預熱時間延長, 產量減少, 這可由另一壓力鍋進行試驗(預熱時間為 60±2 分鐘)知之。

表 五 一定酸濃度與蒸解時間的關係

實驗編號	硫 酸 克	蒸 解 時 間 分鐘	糖 醛 含 量	
			克	% (乾基)
25	1.5	0	10.59	11.91
26	2.0	0	11.35	12.78
27		10	11.25	12.66
3*		20	11.13	12.54
4*		20	10.98	12.36
28		30	10.54	11.84
29		40	9.94	11.17
30		50	9.53	10.70

31		0	10.69	12.04
32		0	10.38	11.69
33		10	9.87	11.11
20†		20	9.80	11.03
34	4.0 註	20	9.07	10.22
35		30	8.21	9.25
36		40	7.65	8.62
37		40	7.24	8.15
38		50	6.08	6.87
39		60	5.78	6.47

* 見表二

† 見表四

註：此項諸實驗除實驗 31 及實驗 20 外，均用另一壓力鍋進行，其預熱時間為 60 ± 2 分鐘。

丙、作者用其他原料在壓力鍋蒸解結果如表六。

表六 100 克風乾原料，原料量與水量比例 1: 10，濃硫酸 2.0 克，蒸解溫度 $180-182^{\circ}\text{C}$ ，蒸煮時間（預熱時間不計）0 分鐘。

實驗編號	原料	水份 %	糖 醛 含 量	
			克	% (乾基)
40	穀 殼	10.24	5.98	6.66
41	玉蜀黍芯	19.80	11.39	14.20
42	玉蜀黍包衣	18.06	11.89	14.52

丁、作者用 Vigreux 分餾柱將糠醛水溶液分餾並加以提取，所得的糠醛的物理常數如下：沸點 $86-87^{\circ}\text{C}/60.7\text{ mm.}$ ，折射率 $n_{20}^{30} 1.5186$ ，比重 $d_{20}^{30} 1.1479$ 。

IV. 討 論

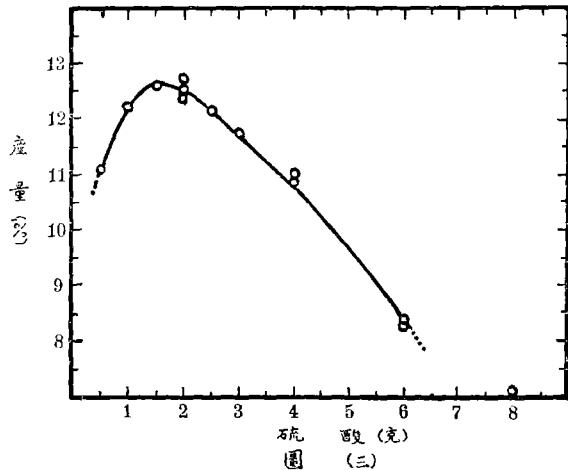
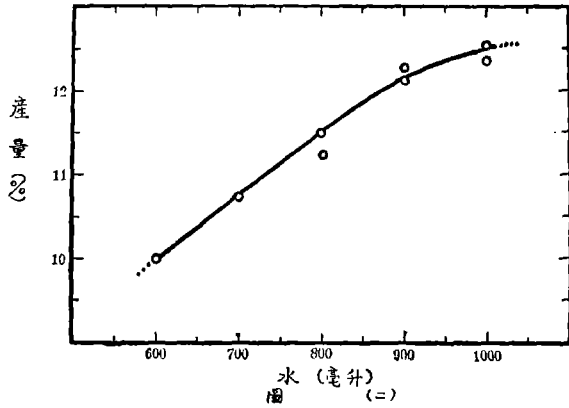
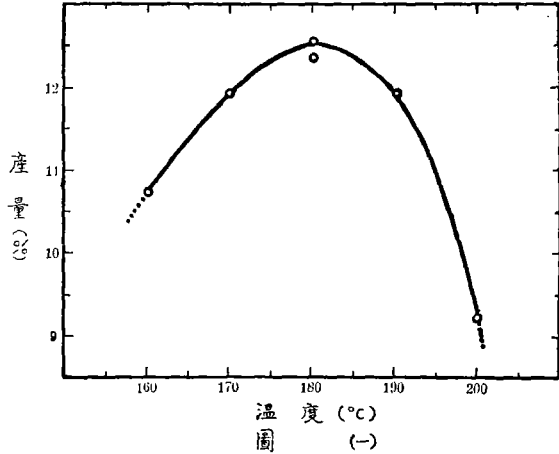
甲、溫度的影響：從表二，以溫度對產量繪圖〔圖(一)〕，可以明顯地看到，溫度在 180°C 以下產量是隨溫度的提高而增加，可是溫度超過 180°C 時，則產量反又降低，而且溫度愈高，則產量愈低。這可能由於在高壓力或高溫下，會增加糠醛分解和縮合成樹脂物質所致；這可從在高溫蒸出的糠醛水溶液所含的樹脂狀物質增加，獲得證實。溫度適當提高，固有利於聚戊糖迅速水解，並進一步生成為糠醛，但因糠醛具相當活性，在高溫時也很易縮合為樹脂物質和分解。所以為了提高產量，應在糠醛甫生成的時候，立即使它自壓力鍋中蒸出以減少它縮合的機會^[9]。

這點和蒸解的時間，蒸餾速度也發生直接聯系，若蒸餾速度太快，則糠醛尚未生成，蒸出的水溶液糠醛含量必低；若蒸餾速度太慢，則部份糠醛乃在壓力鍋中縮合。由此可見蒸餾時間和蒸出速度的重要，當然還有其他因素，這裏只略提一下。又蒸解時用較高的溫度，則所需的熱量增加（即燃料費增加），同時壓力也相應增加，設備費增大，因此，在生產上這些條件必須加以考慮。

乙、原料量和水量比例的影響：根據表三，用原料量和水量比例對產量繪圖〔圖(二)〕所得的曲線看來，增加水量可以提高糠醛的產量，但是增加水量，將增加燃料費，如是增加的產量是否比得上燃料的價值，頗足考慮。

尤有進者，水量增加，則蒸出糠醛水溶液量亦隨之增加，如是將增加分餾糠醛的困難，不特增加燃料費而已，故選擇一個適當的原料量和水量的比例，在工業上有巨大意義。

丙、原料量和硫酸量的比例的影響：從表四，用每百克原料所用硫酸量對產量繪圖〔圖(三)〕，顯然酸的催化作用可以使糠醛產量提高，實驗13(9.87克, 11.10%)的硫酸用量只有0.5克，但到了實驗15(11.22克, 12.62%)的硫酸用量為1.5克時產量提高了許多。可是，硫酸量繼續增加時



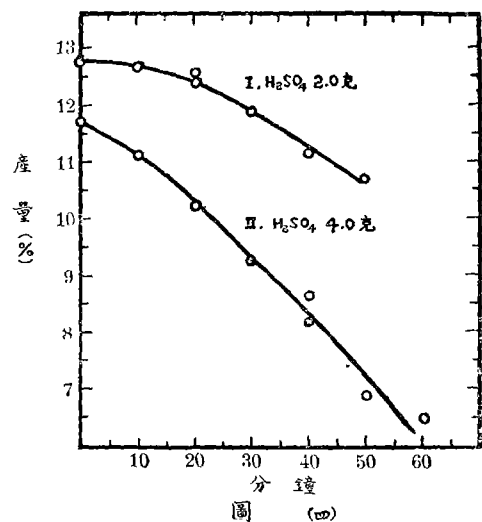
(實驗18、19、20、22、23等)產量反而下降,可見硫酸量的多寡,亦須適度。從曲線看到兩點,越於曲線以外,即硫酸 2.0 克(11.35 克, 12.77%)及硫酸 8.0 克(6.31 克, 7.10%),這是由於這兩實驗所收集糠醛水溶液的量比其他實驗較多的緣故,由此可見收集水量的多寡對產量也有直接關係。

又從糠醛水溶液蒸出的情況來看,酸的用量增加則樹脂物質生成愈多,糠醛產量愈降低(硫酸在 0.5 克時蒸出的糠醛水溶液已略有少許樹脂物質,色呈微黃,酸量增加,則樹脂物質也隨而增加,到硫酸在 4.0 克時更爲明顯,硫酸在 6.0 克和 8.0 克時樹脂物質更多,產量也隨着降低),可見酸量的影響產量降低,乃由於在高溫高壓下,促使糠醛形成聚合物的緣故。另一方面,硫酸的氧化作用也隨酸濃度增加而愈明顯,這可從蒸解後蔗渣纖維的變化程度加以証明。當酸量在 0.5 克時,蔗渣纖維的原形狀仍能保存,只略有焦化痕跡。酸量增加時焦化程度愈深,至 3.0 克時蔗渣纖維已完全焦化成碳,同時酸的氣味更濃。所以如果想利用蒸解後的殘渣,不能不考慮硫酸的濃度和它的氧化作用。根據蘇聯 Арбузов^[5] 報告,用 H_2PO_4 (氧化作用不大,其作用只是催化)處理麥桿,麥桿不會焦化,仍可用作飼料。作者相信,用小量硫酸蒸解所得的殘渣,經中和後,或可用作牛畜飼料;至用較多量的硫酸蒸解的殘渣,尙可用作填充料或肥料,如是可物盡其利了。

在工業上,製造糠醛一般是用硫酸作催化劑,蓋硫酸價值便宜而又不揮發。但硫酸對金屬有腐蝕作用,在高溫高壓下尤甚,故必須用耐酸裝置,方保安全。

丁、蒸解時間的影響:根據以上幾種蒸解因素,都是互相聯系的,同時也都影響產量,而蒸解時間也與以上因素有關。

從表五數據,以蒸解時間對產量繪圖(圖(四))。曲線 I 和 II 除預熱時間因所用的壓力鍋不相同外,它們都是用原料 100 克,原料量與水量比例 1:10,蒸解溫度 $180^{\circ}C$,曲線 I 硫酸用量爲 2.0 克,曲線 II 硫酸用量爲 4.0 克。從這兩曲線看來,均表現蒸解時間愈長,糠醛的產量愈低,同時均表現在預熱時將壓力鍋溫度升至 $180^{\circ}C$ 後(即蒸解時間爲零分鐘)立即將糠醛水溶液蒸出,產量最高。



由表四實驗15號用硫酸1.5克，蒸解時間20分鐘的產量(11.22克, 12.62%)，比同一情況實驗3號用硫酸2.0克者為高(11.13克, 12.54%)，但由表五蒸解時間為零分鐘時，則實驗26號硫酸2.0克者，產量(11.35克, 12.78%)比實驗25號用硫酸1.5克者(10.59克, 11.91%)為高。由此可以證明用酸量與蒸解時間有密切關係，即用較高的酸濃度，可以縮短蒸解時間，如是減少燃料消耗，同時可以減少糠醛因加熱時間延長所引起的分解和縮合機會，這與前人實驗結果相符^[4]。

總的來看，以上四個蒸解製取糠醛的因素均息息相關，相互影響。故在生產上須作全面考慮，尤其是在燃料消耗方面，務求以最節約的燃料，達到糠醛生產最合經濟原則為目標，若能對殘渣加以利用，更屬理想。

戊、其他：

1. 玉蜀黍芯，玉蜀黍包衣及穀殼的糠醛理論含量，分別見實驗數據表一，玉蜀黍包衣含糠醛量之高相當於玉蜀黍芯。對上述三種原料，作者又用前實驗所得最優良條件(即原料量與水量比例1:10，溫度180°C，蒸解時間零分鐘，硫酸2.0克)處理之，結果產量只為理論量50—60%，不像甘蔗渣的產量達理論量的70%，這可能與原料是否經過機械處理有關係，而玉蜀黍芯確為一種有價值的原料。

2. 作者試從壓力鍋中蒸出的糠醛的蒸氣直接通入分餾裝置，則最初蒸出的糠醛水溶液可分離出糠醛與水兩液層。又壓力鍋蒸出的糠醛溶液用Vigreux分餾管舉行分餾，則最初蒸出的溶液，亦有糠醛析出。這兩種分餾方法與糠醛水溶液濃度有關，當濃度大時是較易分離出糠醛的；由於時間關係，尚未作更詳細的研究。至於用鹽析和有機溶劑抽提方法，將糠醛自它的水溶液分離，雖然也可以，但太不經濟；而直接將蒸解蒸出的蒸氣舉行分餾的方法，尤為生產所需，值得研究。

V. 結 論

從甘蔗渣製取糠醛，最優良的條件為用原料量和水量1:10，每百克原料濃硫酸用量2.0克，預熱達到蒸解溫度180°C時的時間在50分鐘左右，立即將蒸氣放出，產量為12.78%。可見甘蔗渣誠為製造糠醛的一種優良原料。廣東榨蔗汁後的甘蔗渣雖然可以製紙，但若用以製造價值較為昂貴而應用廣大的糠醛，則對國民經濟，更為有利。

誌謝：這研究的進行，荷蒙廣東市頭糖廠供給甘蔗渣，潘鑑元先生給我們翻譯蘇聯文獻和其他幫助，以及化學系行政領導和職工們的協助，乃得順利進行，謹此

致謝；並望其他同志們多提意見，指正錯誤。

1955.5.30. 於化學系

參 考 文 獻

- [1] Döbereiner, Ann, **3**, 141 (1832)。
- [2] 徐 僖, 五倍子塑料, 重慶市人民出版社 (1954)。
- [3] LaForge, F. B., Ind. Eng. Chem., **13**, 1024 (1921)。
- [4] LaForge, F. B., Ind. Eng. Chem., **15**, 499 (1923)。
- [5] Арбузов, Жпх, **1**, 550 (1934)。
- [6] 薛 愚、胡文徵, 化學, 10 卷 1 期 (1946. 7)。
- [7] 彭光欽、溫天時、工商部重工業試驗所研究彙報第十號 (1948. 6)。
- [8] Gilman, Organic Synthesis, Collective Volume P. 274。
- [9] 陳 案, 研究彙報第三號, 221—16 (1952. 1), 福州大學自然科學研究所。
- [10] Dunlop, A. P., Ind. Eng. Chem., **40**, 204 (1948)。
- [11] Dunlop and Peters, "The Furans", P. 283, 1953
- [12] Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists. 7th, Ed. P. 350。
- [13] Dunlop and Peters, "The Furans", P. 299, 1953。
- [14] Hughes, E. & Acree, S. F., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 123 (1934)。

(本文於 1955 年 6 月 25 日收到)。