

出國報告（出國類別：實習）

赴日本京都大學能源科學院能源社會
暨環境科學系研習木質纖維素次臨界
溶劑解聚技術之出國報告

服務機關：核能研究所

姓名職稱：顏豐裕 助理研究員

派赴國家：日本

出國期間：105年7月11日~105年8月9日

報告日期：105年8月12日

摘要

本次出國研習赴京都大學坂志朗(Shiro Saka)教授實驗室，就地研習次臨界溶劑解聚技術，並學習及考察其技術研發管理之運作，期能學習創新之技術研發管理之方法，主要研習內容包括研究倫理課程、儀器操作訓練、解聚技術研究、團隊工作討論等。本次實習除完成研究倫理課程外，實際參與次臨界溶劑解聚法之實驗設計、執行以及實驗結果分析與討論等工作，坂志朗教授研究團隊係以次臨界雙相溶劑為核心，以簡化後續純化分離製程之複雜度並降低生產成本為目標，開發次臨界溶劑解聚全組成分離技術，此研發議題符合本所正開發之非糧料源全組成分離技術，因此其溶劑選擇依據、簡化分離製程及降低生產成本等研發方向、實驗設計與相關知識皆可作為本所相關技術研發背景知識之重要參考。

此次實習之心得係坂志朗教授研究團隊之人員訓練、整體製程考量的實驗概念發想、重視基礎研究、嚴謹之研究倫理與實驗規範以及自主實驗室管理等方面之運作與優勢，值得我們借鏡與學習。除此之外，本次赴日本京都大學公差之觀察與心得茲歸納為以下建議事項，供作參考：(1)木質纖維素全組成利用係下一代生質精煉技術發展之趨勢，國內宜持續推動進行；(2)基礎研究可奠基技術應用之開展，持續加強學研合作對於生質精煉技術發展仍十分必要；(3)日本政府研究倫理線上訓練之作法可作為國內強化研究倫理教育之參考；(4)持續進行國外學研機構實習交流，以分享最新國際研究現況與研究經驗。

目 次

(頁碼)

摘 要	i
一、目 的	1
二、過 程	2
三、心 得	6
四、建 議 事 項	26
五、附 錄	27

附錄一、參考文獻

一、目的

生質精煉技術係本所研究重點，為了提升本所纖維酒精技術之競爭力，非糧料源全組成多元利用係未來研發方向之一，其中溶劑解聚技術可使酵素用量極小化同時利於副產品的生產，據此可降低生產成本。而為加速此項技術的開發，所以派員赴日本京都大學能源科學院之能源社會暨環境科學系坂志朗(Shiro Saka)教授實驗室進行木質纖維素次臨界溶劑解聚技術之短期研習，並與該系研究人員進行交流，共同探討非糧生質料源解聚技術之發展趨勢與未來展望。坂志朗教授於生質酒精、生質柴油等領域有多年豐富及獨特的研發與教學經驗，近年來積極開發以醇類、酯類或水為溶劑基礎之木質纖維素次臨界溶劑解聚技術，並已獲致豐碩成果。

就木質纖維素之生質精煉技術發展而言，前處理的目的與功能主要是能將木質纖維結構予以破壞，使得後續之酵素水解製程能盡可能的接近纖維素並予以有效水解為葡萄糖，之後再經發酵製程產製生質燃料或生質化學品。因此，在以上的考量下，木質纖維素能否完全分離為纖維素、半纖維素與木質素並非生質精煉技術之首要考量，只要其能符合產品製造之經濟價值即可。然而，這樣的利用方式，並不能充分利用木質纖維素之價值，所以下一世代之生質精煉技術發展推測將遵循石化工業的模式，朝向木質纖維素之全組成利用，亦即將會整合低價格生質燃料與高附加價值化學品之生產。因此，為了達成此一目的，前處理技術將會更強調程序產率與產品純度，以利後續製程之利用，因此溶劑前處理法的特性顯然更能符合上述下一世代生質精煉技術之需求。

本次出國實習目的係為研習木質纖維素次臨界溶劑解聚技術。實習內容除涵蓋實驗室一般操作技術訓練外，主要包含超臨界/次臨界批次前處理反應器之操作、反應前後木質纖維素之組成分析方法與操作、分析儀器(HPLC、UV、GC、IC等儀器)操作訓練與執行以及溶劑與木質素特性研究，並參與實驗室團隊工作討論會議等，藉由實際參與次臨界溶劑解聚法之實驗設計與執行以及實驗結果分析與討論，從中已獲得不少相關知識並了解其未來發展之趨勢，對本所後續發展木質纖維素全組成利用之解聚技術而言，其可作為相關技術研發背景知識之重要參考。

二、過 程

(一) 過程說明

本次實習行程茲摘要如表 1 所示：

表 1、行程摘要表

日期	地點	活動內容
7/11	台北-關西機場-京都	由台灣桃園機場搭乘中華航空班機(CI 152 班次)抵達日本關西機場後，再搭乘關空特急 Haruka 抵達京都車站，並至京都大學能源科學院能源社會暨環境科學系坂志朗教授實驗室報到。
7/12-8/8	京都大學	於京都大學能源科學院能源社會暨環境科學系坂志朗教授實驗室，進行實習木質纖維素次臨界溶劑解聚技術之相關研究、實驗工作。
8/9	京都-關西機場-台北	從京都出發，搭乘關空特急 Haruka 抵達日本關西國際機場後，再搭乘中華航空班機(CI 173 班次)返回台灣

1.105 年 7 月 11 日：

由桃園出發，搭乘中華航空(CI 152 班次)10:10 離開台灣桃園國際機場(TPE)，當日直飛，下午 13:55 抵達日本關西國際機場(Kansai International Airport)，再搭乘關空特急(Haruka)抵達京都車站，由坂志朗教授與其秘書中西理惠小姐親自接送前往校園，並介紹四周環境與討論後續研究規劃，隨後前往位於校園南邊之吉田國際交流會館(Yoshida International House)報到、住宿。

2.105 年 7 月 12 日-8 月 8 日：

由南英治助理教授帶領認識系館環境，並即刻展開與相關同仁進行各種研究項目討論與實習實驗。實習內容除涵蓋實驗室一般操作技術訓練外，主要包含超臨界/次臨界批次前處理反應器之操作、反應前後木質纖維素之組成分析方法與操作、分析儀器(HPLC、UV、GC、IC 等儀器)操作訓練與執行以及溶劑與木質素特性研究，並參與實驗室團隊工作討論會議等，藉由實際參與次臨界溶劑解聚法之實驗設計與執行以及實驗結果分析與討論，從中已獲得不少相關知識。

3.105 年 8 月 9 日：

從京都車站出發，搭乘關空特急 Haruka 抵達日本關西國際機場後，下午 20:40(原定 19:05，班機延誤)搭乘中華航空(CI 173 班次)平安返回台灣。



圖 2、京都大學吉田校區館舍配置圖-實習地點工學院 11 號館(星號處、編號 52)



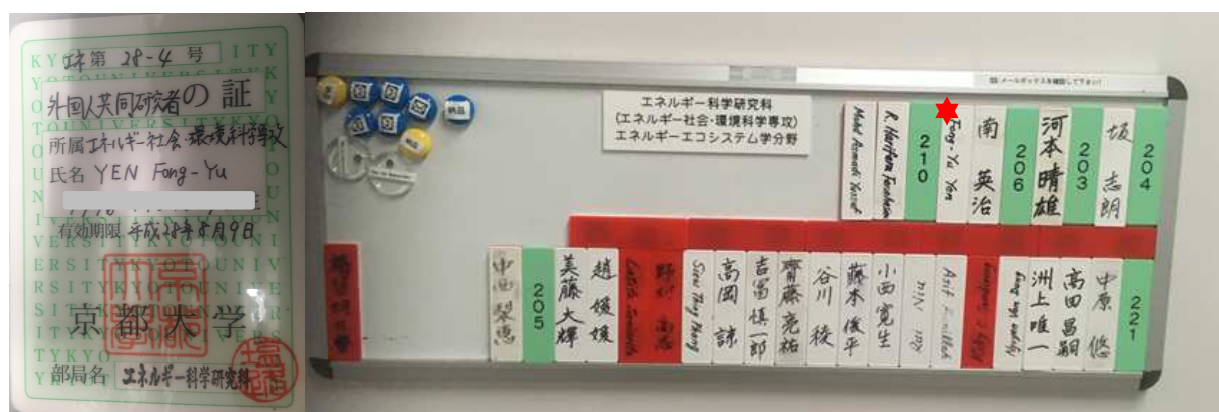
圖 3、京都大學工學院 11 號館(左)外觀；(右)內部

(2)坂實驗室(Saka Laboratory)介紹

坂實驗室由坂志朗正教授主持，師資成員另包括河本晴雄准教授、南英治助理教授、Harifara 特別助理教授(馬達加斯加籍)，碩博士生 18 人，另有包含我在內之兩位外國共同研究者。該實驗室目前研究領域包括:(1)可用於生質燃料生產之生質料源特性分析；(2)生質酒精生產研究；(3)生質柴油生產研究；(4)木質纖維素液化研究；(5)木質素纖維素之兩階段半流動式水熱壓前處理法以及(6)以高溫分解法(pyrolysis)進行生質材料或化學品之生產。

坂實驗室根據不同研究主題指定研究生追隨不同准教授或助理教授進行個別指導與不定期研究討論，而研究的主要方向或重要結果之討論則必須由坂志朗教授親自參與並予以指示。在實習過程中，由於我與南英治助理教授係於位於同一間辦公室，因此每天皆可觀察到研究生與南助理教授積極地進行充分討論，並建議後續之實驗設計，若研究已到適當階段，南助理教授則會安排時間請研究生與坂志朗教授進行口頭報告。同時，准教授或助理教授亦須擔當替研究生審閱或修改其碩博士論文初稿之工作。

雖然此次僅是 30 天之短期實習，坂志朗正教授仍積極協助我辦理相關程序，並協助取得外國人共同研究者之身分並發給證件，如圖 4(左)所示，同時領取鑰匙，可開啟坂教授相關實驗室及辦公室。在實習階段，本人亦依照坂實驗室之規定，按其作息，出勤或離開時於公共區域白板處標示，如圖 4(右)所示，本人之名牌亦位於白板之上方星號處。



三、心得

(一)研究倫理課程研習內容與心得

為了強化日本研究者與學生之研究倫理規範，日本政府特別挹注相當之資源委請第三方公正之非營利機構辦理研究倫理規範之線上學習網頁的規劃與執行，其網頁如圖 5 所示，網址則為<https://edu.citiprogram.jp>。目前日本政府規定，於日本從事研究工作或教學之人員必須上網完成相關課程並考試，特別是研究行為規範(Responsible Conduct of Research, RCR)此一課程，同時亦有牽涉到動物試驗、人體試驗、人體治療等相關研究倫理以及智慧財產保護方法與措施等課程，如圖 6 所示。

此次實習開始，坂實驗室便請我先完成研究行為規範課程，再實際開始實驗之工作。此課程內容包括研究行為規範概述、錯誤的研究行為類型、資料處理、共同合作的規則、利益衝突、作者的身分、文章竊竊、公眾溝通資訊、同儕評審、研究指導、管理公共研究資金等，我所完成之課程記錄如圖 7 所示。上述課程內容編輯完整，涵蓋所有研究過程中須注意之事項，且表達方式深入淺出，每一章節結束並有 3~5 題之單選或複選試題用以複習。雖然研究行為規範課程之部分內容已是廣為人知的常識，但對於剛踏入研究的人而言，確實幫助很大，而對於已從事研究工作很久的人而言，亦有提醒與參考之作用。



圖 5、CITI Japan Program 之線上研究倫理訓練網頁

受講コース (Course)	受講履歴 (Status)	修了レポート (Completion Report)
01_責任ある研究行為：基礎編(RCR), Stage 1	修了(Passed) - 05/20/16	修了証(印刷/Print)
02_人を対象とした研究：基礎編(HSR), Stage 1	受講可(Optional/Incomplete) - 受講(Start)	未取得(Not Earned)
03_責任ある研究行為：基礎編(理工系)(RCR-S), Stage 1	受講可(Optional/Incomplete) - 受講(Start)	未取得(Not Earned)
04_研究の安全性(BIO), Stage 1	受講可(Optional/Incomplete) - 受講(Start)	未取得(Not Earned)
05_実験動物の取り扱い(ACU), Stage 1	受講可(Optional/Incomplete) - 受講(Start)	未取得(Not Earned)
06_治療(GCP), Stage 1	受講可(Optional/Incomplete) - 受講(Start)	未取得(Not Earned)
07_米国被験者保護局(OHRP)教材, Stage 1	受講可(Optional/Incomplete) - 受講(Start)	未取得(Not Earned)
08_国内IRBの米国OHRPへの登録手続き案内, Stage 1	受講可(Optional/Incomplete) - 受講(Start)	未取得(Not Earned)
09_責任ある研究行為：基礎編(復習用)(RCR.review), Stage 1	受講可(Optional/Incomplete) - 受講(Start)	未取得(Not Earned)

圖 6、CITI Japan Program 之研究倫理課程一覽表

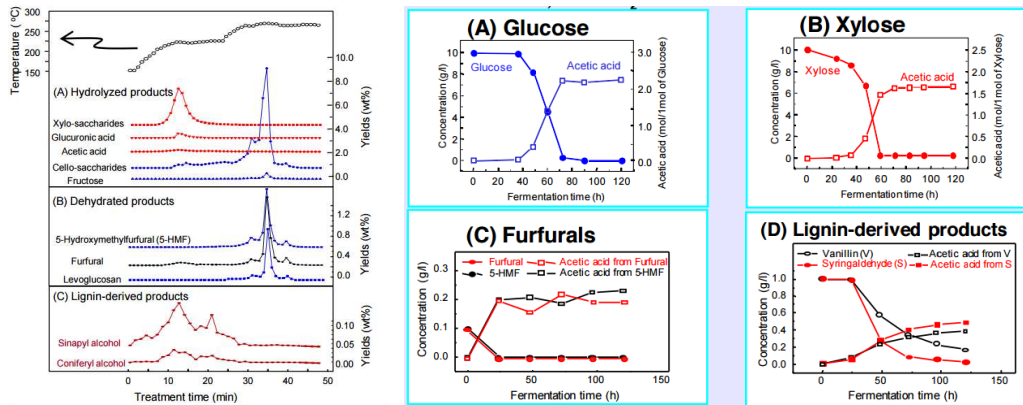


圖 9、(a)兩階段水熱壓前處理法之結果;(b)共發酵系統之結果 [坂實驗室資料]

由於發酵製程所產出之發酵液中含有大量的水，因此在上述醋酸轉化乙醇製程之酯化反應中，如何移除水便成為需要克服的問題。為了解決此問題，坂實驗室近年來持續精進後續醋酸轉酒精製程，目前找到的方式係採用金屬觸媒(以鎳(Ni)或鈀(Pd)鍍在二氧化鈦(TiO₂)上)進行醋酸之脫水反應，並成功地以高轉化效率將醋酸轉為酒精，如圖 10 所示。根據坂實驗室之估算，由於此製程可充分利用木質纖維素之碳源，且並不排放二氧化碳，因此每噸乾料約可生產最高 800L 之酒精，遠高於一般之生產方式，此為其製程之一大特點。

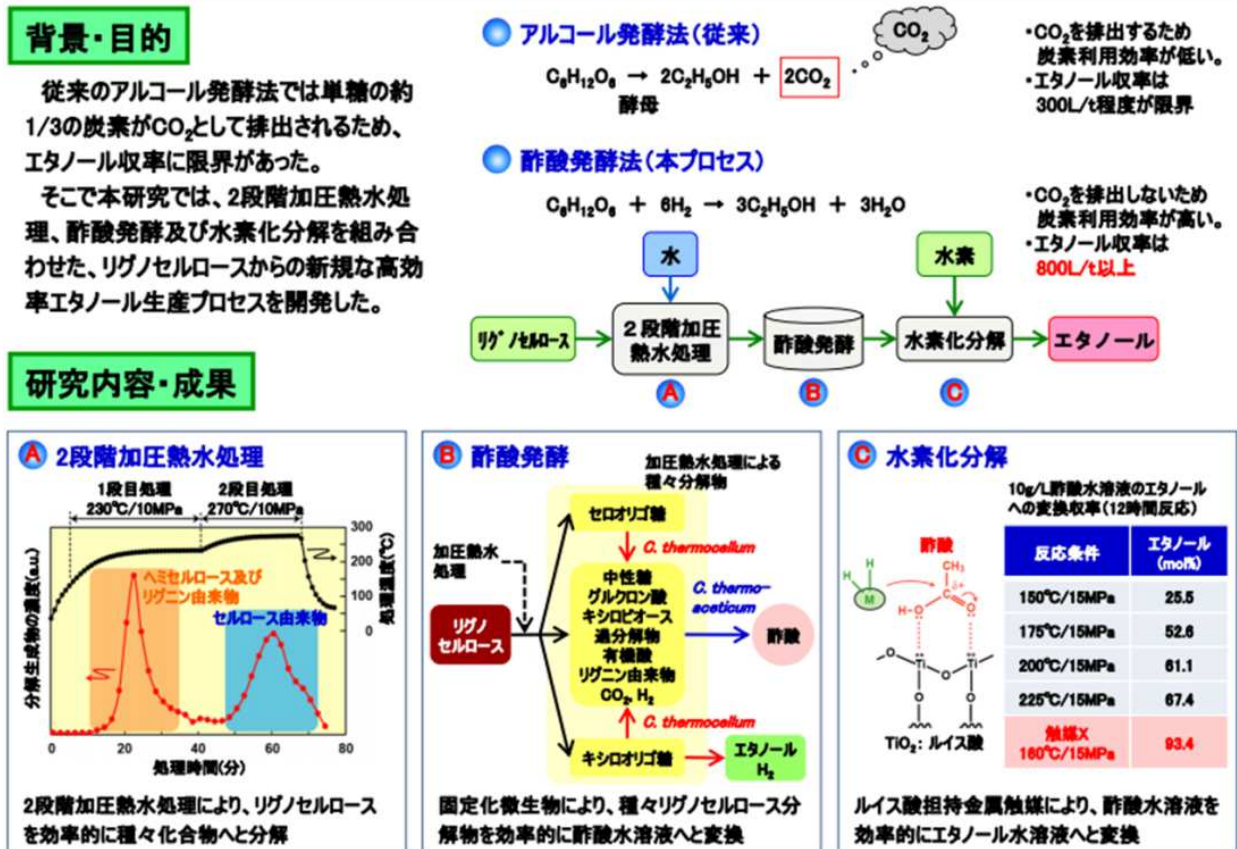


圖 10、搭配金屬觸媒轉化酒精之製程介紹 [坂實驗室資料]

然而，目前此製程仍有一些難題尚待克服，譬如，由於醋酸發酵製程需控制 pH 於 7 左右，所以發酵過程中必須投入鹼來進行 pH 調整，如此將形成醋酸鹽類，因此如何以經濟有效的方式將醋酸鹽類還原為醋酸便成了亟待克服的議題。坂實驗室目前係以鈣離子為基礎之鹼性物質做為 pH 調整藥劑，譬如碳酸鈣(CaCO₃)或氫氧化鈣(Ca[OH]₂)，後續需將醋酸鈣(Ca[OAc]₂)再還原為醋酸，始能進行後續之酒精轉化製程，其目前考慮之方法有三種，第一種為加入硫酸，第二種為電解法，第三種則為加入三級胺鹽，但具體選擇哪一種則尚在實驗及製程經濟評估中。

以上的製程，雖然已具備後續應用之潛力，但仍有尚待克服或精進之項目，譬如說木質素的存在對於後續發酵仍有不好之影響。另外，坂實驗室所發展之菌株尚不能耐受較高濃度(>10g/l)之糖。因此坂志朗教授持續開發溶劑前處理法進行木質纖維素前處理程序以促成主要組成之分離，主要特點為採用雙相不互溶系統進行前處理之實驗，亦即以有機相溶解木質素，水相則用來溶解半纖維素水解後之產物，並希望選用與水不互溶之溶劑，以簡化後續之純化分離程序之進行，以此達到降低成本之目的。

此新開發之前處理法目標將為將生質物(木質纖維素)中之主要成分纖維素、半纖維素與木質素予以有效分離，其成效構想如圖 11 所示，亦即希望於 230°C 下將木質纖維素中之半纖維素水解並溶於水相，而木質素則溶於有機相，至於纖維素則維持固體。因此，在分離上，如果水相與有機相可以完全不互溶，整體製程可以很簡單地在低成本下將此三相予以有效分離。至於後續發酵，坂實驗室初步規劃將朝向共水解發酵程序規劃，亦即將同時進行纖維素之固體發酵以及醋酸發酵，藉由調整纖維素固體發酵與醋酸發酵之反應速率，使得發酵槽內之糖濃度可以維持在一定濃度(10g/l)之下。

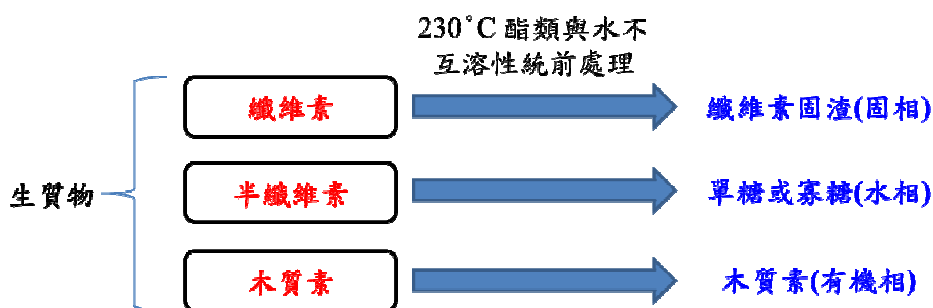
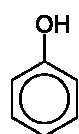
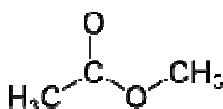


圖 11、坂實驗室之溶劑雙相系統之成效構想

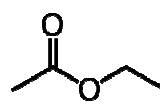
原先坂志朗教授採用以酚(phenol)與水為主之系統進行研究與實驗，雖然其可有效地將木質素予以溶出，但由於酚與水的互溶程度高，所以並不是良好的溶劑選擇。因此，該實驗室選用之溶劑已轉為以乙酸酯類溶劑為主，包括乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、乙酸丁酯(butyl acetate)以及乙酸辛酯(octyl acetate)等溶劑。依據其目前之研究結果顯示，乙酸酯類之 organyl group 的碳鏈愈長，其在高溫下之熱穩定愈佳，譬如乙酸辛酯可以耐受 230°C 之加熱達 60 分鐘以上，而不會分解，同時其亦達成可接受之木質素與纖維素之分離效果。相關溶劑之結構如下所示，而其溶劑之部分物理性質則整理為表 2。



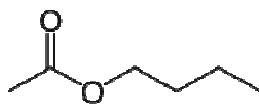
Phenol



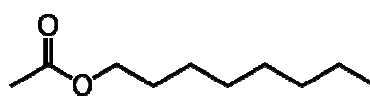
Methyl acetate



Ethyl acetate



butyl acetate



octyl acetate

表 2、溶劑基本特性

化學品	分子量 (g/mole)	密度 (g/cm ³)	水中溶解度	沸點(°C)	黏度(cp)
Phenol	94.11	1.07	8.3g/100g	181.7	11.3 cp (20°C)
Methyl acetate	57.1	0.932	25% (25 °C)	56.9	0.44cp (20°C)
Ethyl acetate	88.11	0.902	Immiscible	77.1	0.51cP (20 °C)
Butyl acetate	116.16	0.8825	0.68g/100g	126.1	0.832cP (20 °C)
Octyl acetate	172.27	0.863-0.87	0.18g/100g	203-211.3	1.67 cp (25 C)

2.溶劑前處理法介紹

以目前木質纖維素之生質精煉技術發展而言，前處理的目的與功能主要是能將木質纖維結構予以破壞，使得後續之酵素水解製程能盡可能的接近纖維素並予以有效水解為葡萄糖，之後再經發酵製程產製生質燃料或生質化學品。因此，在以上的考量下，木質纖維素能否完全分離為纖維素、半纖維素與木質素並非生質精煉技術之首要考量，只要其能符合產品製造之經濟價值即可。然而，這樣的利用方式，並不能充分利用木質纖維素之價值，所以下一代之生質精煉技術發展推測將遵循石化工業的模式，朝向木質纖維素之全組成利用，亦即將會整合低價格生質燃料與高附加價值化學品之生產。因此，為了達成此一目的，前處理技術將會更強調程序產率與產品純度，以利後續製程之利用。

溶劑前處理法(organosolv pretreatment)的特性顯然能符合上述下一代生質精煉技術之需求。自 1932 年起即有專利說明乙醇可用木質纖維素之組成分離，而目前主要的研究方向亦以乙醇(ethanol)與甲醇(methanol)為主，其他的溶劑包括有機鹼(organic bases)、酮類(ketones)、酯類(esters)、甘油(glycerol)、乙二醇與丙二醇(ethylene and propylene glycol)、1,4-丁二醇(1,4-butanediol)、丁醇(butanol)、乙醇胺(ethanolamine)、甲酸(formic acid)、醋酸(acetic acid)、過氧甲酸(peroxyformic acid)等溶劑。溶劑前處理法具有許多優點，包括:(1)有機溶劑的存在可降低系統的黏度，使得攪拌較為方便；(2)增加對木質纖維素之滲透能力，有助幫助水解反應之發生；(3)能夠有效地移除木質素並降低木質素之再沉澱現象，有助於組成分離的效果；(4)解聚過程中可增加產物之分子量，有助於提高產品之價值。

然而，雖然溶劑前處理法具有以上之優點，技術上亦已驗證可行，但產業應用上仍局限於測試廠或驗證廠規模，主要原因係製程成本考量。以程序的觀點而言，溶劑衍生之成本(包括回收及補充)將會是影響溶劑法實現產業化之最主要原因。因此提升纖維素、半纖維素及木質素等產品所帶來之價值，並降低程序之產製成本，將是此技術成功的關鍵。主要需克服的挑戰係如下:(1)提高有機溶劑回收率，並降低回收成本；(2)料源之全組成分離效率仍有精進的空間，譬如木質素、木糖及纖維素之回收率與純度；(3)纖維素之酵素水解利用資訊眾多，但木質素及木糖等副產品之應用較少報導，此副產品之價值高低影響整廠獲利率；(4)文獻上之研發大多在實驗室層級，少數在測試廠，商轉規模幾乎沒有，說明整體製程整合仍有待提升。然而，雖然尚無商轉規模之溶劑前處理法生質精煉廠出現，但其應用之潛力仍吸引許多公司或團隊投入測試廠或驗證廠之設置，預期未來將有實際商轉應用之可能性。

展望未來，為了實現溶劑法之產業化與商轉，研發之主要目標為開發高附加價值之副產品應用以及技術放大之驗證，以下工作項目為各公司或研發團隊主要研發之方向:(1)持續進行反應參數之最佳化，包含溶劑種類與用量、觸媒、反應溫度與時間以及酵素水解效率與後續分離效率之最佳化，亦包含木質素析出與木糖溶液之分離；(2)進行副產品(主要為木質素與木糖)利用方式之研發與探討，此乃由於高單價之木質素或木糖對於溶劑法之競爭力具有決定性之影響，目前關於溶劑法所萃取之木質素所衍生之產品，無論就價格或品質而言，尚無法與石化產品相比擬；(3)為提升溶劑法之效能以達成較佳之木質素去除效果或酵素水解效率，與其他方法之組合亦為方向之一，如水熱法、蒸汽爆裂法或鹼法；(4)建立測試廠或驗證廠規模之技術經濟評估，以獲得商轉所需之資料。就經濟之觀點而言，有機溶劑之回收效率與成本顯得非常重要，必須仔細評估。

3.料源與組成分析方法

(1)料源樣品

本次實習所使用之料源樣品為日本之山毛櫸(Japanese beech)與雪松(Japanese cedar)，其中山毛櫸之學名為 *Fagus crenata*，在日本分布相當廣泛，且經常是落葉林中的主要樹種；而雪松之學名為 *Cryptomeria japonica*，別名為日本紅木，日本種植大量的雪松以用於花園植栽與行道樹之用途。使用的樣品係使用 Wiley mill(1029-C, Yoshida Seikakusho Co., Ltd.)加以研磨至粒徑介於 150-500um。

(2)分析方法

組成分析的方法係採用國際慣用之標準方式為之，如圖 12(上)所示，另外坂實驗室為使國際慣用之標準方式亦能應用於木頭樣品以外之木質纖維素，如稻稈、稻殼、玉米葉、玉米芯等料源，其又再精進其分析方法，使得含有澱粉、蛋白質或灰分易卡在結構中之料源的組成能經由校正得到更精確之分析，如圖 12(下)。

分析的方法茲摘要如下:首先使用烘箱乾燥之樣品於 600°C 的環境下灰化 4 小時，以確定未萃取前之樣品灰份重量。之後，同樣使用烘箱乾燥後之樣品，以丙酮(acetone)進行 Soxhlet

萃取，直至溶劑澄清無顏色，以此決定萃取物之重量。接著，對於木質素之重量測定，係採用修正 Klason 法(modified Klason method)，亦即將 15ml 之 72% 硫酸溶液加入含有 1g 已萃取樣品之瓶中，然後在室溫下反應超過 2 小時，再將以稀釋至 3% 硫酸溶液，再置於高壓釜 (autoclave) 於 121°C 下反應 30 分鐘，再過濾得到 Klason 木質素，而酸可溶木質素之含量則以 205nm 之 UV 吸收光譜測定，其吸收值則為 110 l/g/cm。此外，holocellulose(纖維素與半纖維素)之測定則採用 Wise 等人提出、Timell 修改之亞氯酸鈉(sodium chlorite)處理法，接著 α -cellulose 成分之決定則以 17.5% 氫氧化鈉水溶液進行萃取，而半纖維素重量則以 holocellulose 與 α -cellulose 之差距決定之。坂實驗室之改良方法主要是將 Holocellulose 與 Klason 木質素固體進行灰份校正，同時使用已萃取之樣品，以過氯酸進行澱粉之測定，以及用 98% 濃硫酸進行蛋白質的測定。

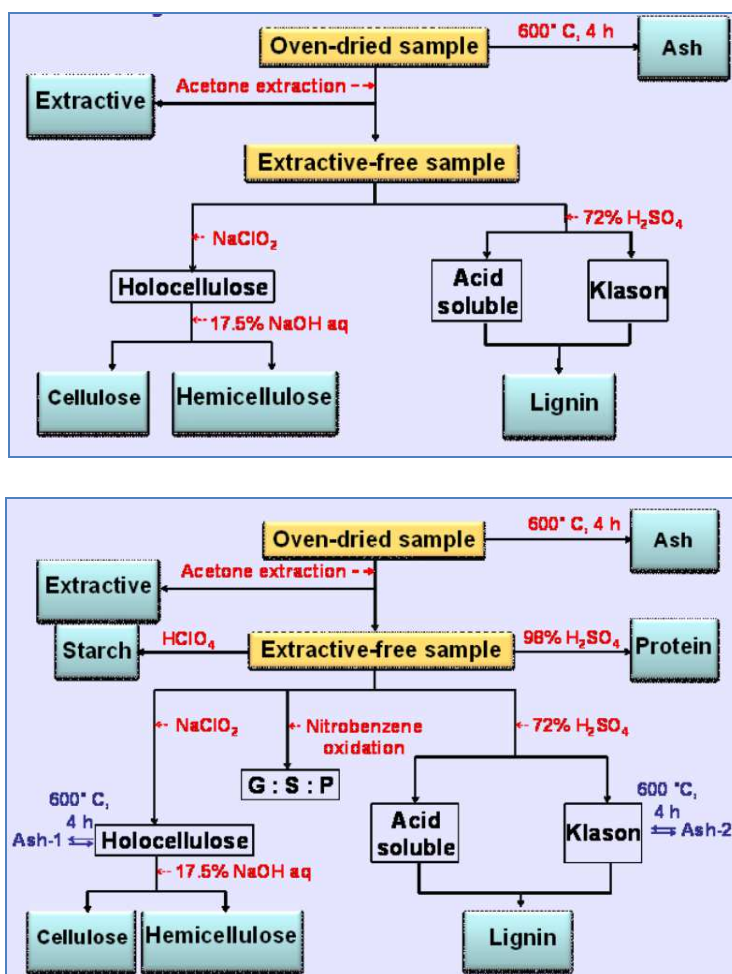


圖 12、組成分析方法流程:(1)國際慣用方法(上);(2)坂實驗室改良之方法(下)[坂實驗室資料]

表 3、日本山毛櫸(Japanese beech)與雪松(Japanese cedar)之化學組成(g/kg) [參考文獻 2]

Biomass	Holocellulose	Cellulose ^a	Hemicellulose ^b	Lignin		Extractives	Protein	Starch	Ash	Total
				Klason	Acid-soluble					
Japanese beech	723	439	284	210	30	19	6	5	6	999
Japanese cedar	606	379	227	328	3	34	5	1	3	980

a Cellulose = α -cellulose

b Hemicellulose = Holocellulose - α -cellulose

(3)木質素性質

木質纖維素中之木質素具有苯環結構，整體結構及其性質與纖維素及半纖維素之差異較大，因此若要採用溶劑法進行前處理以溶解木質素，並與纖維素及半纖維素做有效分離，必須對木質素之性質與特性先進行了解。木質纖維素中之木質素含量與結構依其種類而有不同：一般軟木(softwood)，木質素含量約 24~33%；一般溫帶之硬木(hardwood)，木質素含量約 16~28%；熱帶硬木，木質素含量約 26~35%；非木頭纖維料源(non-wood fiber sources)，木質素含量則約 11~27%。木質素係由三種類苯基丙烷單體(phenylpropanoid monomers)所組成，亦即 coniferyl alcohol、sinapyl alcohol 以及 p-coumaryl alcohol 等三種肉桂醇(cinnamyl alcohol)，此三種單體之不同處僅在鍵結於苯環之 OH 基左右之官能基。而木質纖維素之結構如圖 13 所示，通常木質素單體間係由碳-碳鍵(carbon-carbon bonds)及醚鍵(ether bonds)所連接而成，但由於單體間之碳-碳鍵很難在不破壞木質素本身骨架下予以斷裂之，所以通常會選擇溶劑分解法(solvolysis)將醚鍵予以斷裂，這樣一來木質素之原始態亦可保存下來。至於連接至木質素基本之類苯基丙烷骨架之官能基，phenolic hydroxyl、benzylic hydroxyl 及 carbonyl 等官能基對於木質素之反應性具有相當關鍵之影響，而 methoxyl 官能基雖然對木質素之反應性較沒有影響，但其對於量測特定木質素之類苯基丙烷含量，則可據以提供了一近似的測量方法。

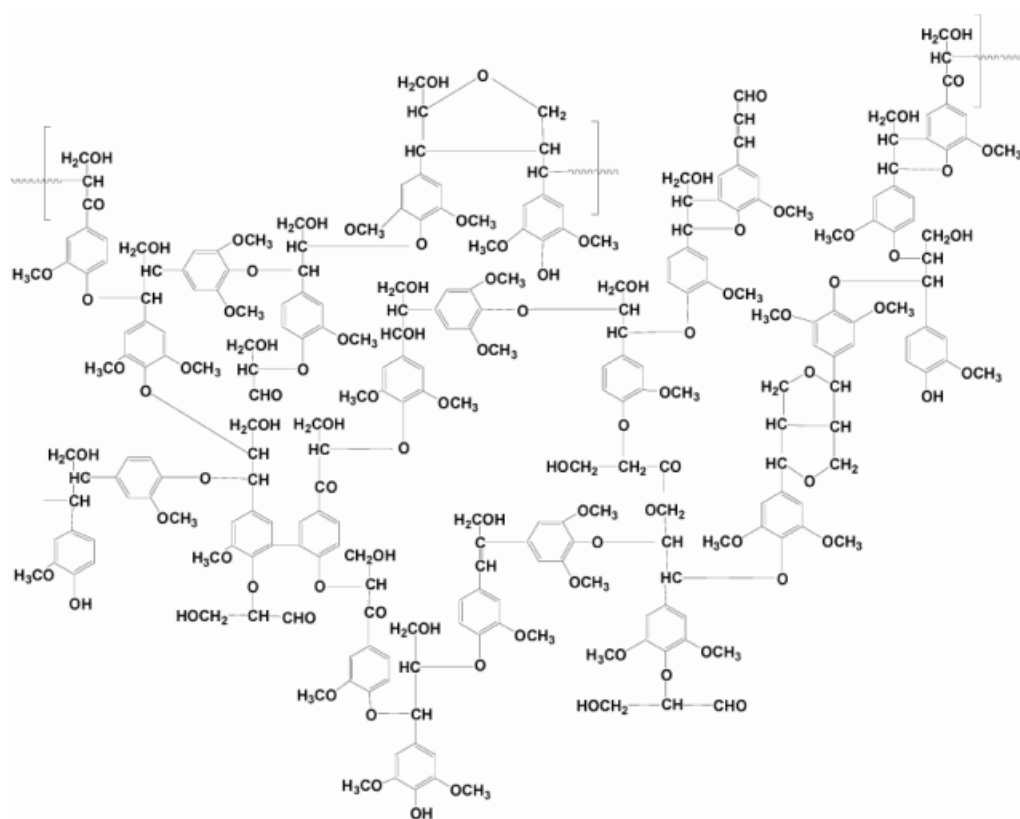


圖 13、木質纖維素中之木質素結構示意圖[自參考文獻 6 擷取]

學習次臨界溶劑解聚技術並對實驗條件予以判斷其良窳，首要便是分析木質素之含量，因此以下將本次實習過程中所採用之木質素分析方法與其條件在更仔細地敘述，如圖 14 所示，首先係取已用丙酮(acetone)萃取過並烘乾之樣品約 100mg，並添加 1.5mL 之 72%硫酸(H₂SO₄)，充分攪拌後於室溫下反應超過 2 小時，然後添加去離子水 56mL，再置於高壓釜(autoclave)於 121°C 下反應 30 分鐘，然後將固體與液體以過濾之方式予以分離，固體部分再

經水洗後烘乾秤重，以決定 Klason 木質素之含量；而液體的部分則保留約 4mL 進行 UV 吸收光譜之量測以決定酸可溶之木質素含量。

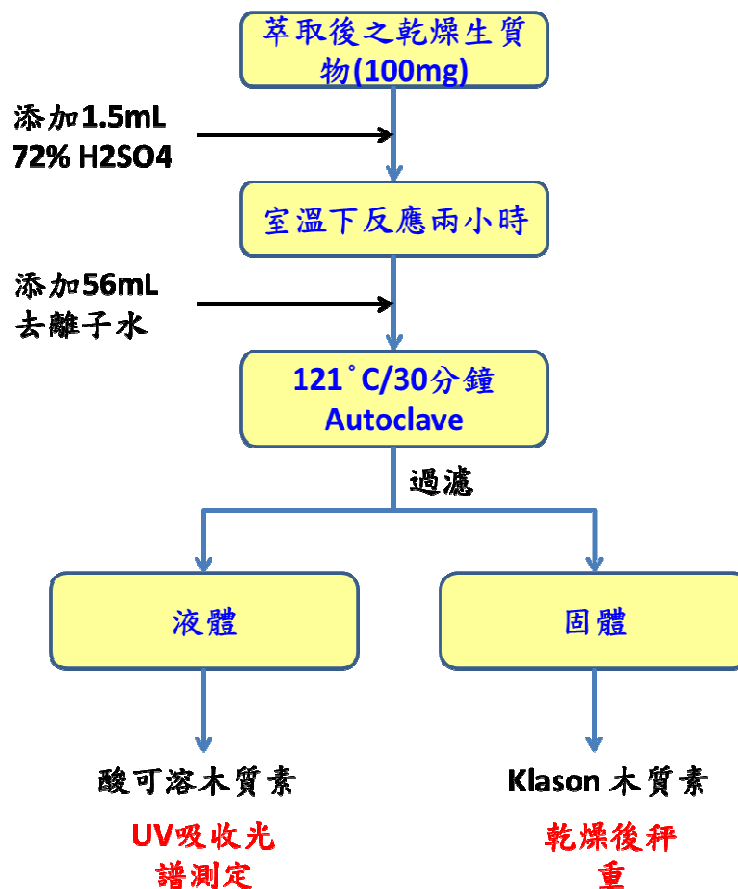


圖 14、木質素含量之量測與分析

4.次臨界溶劑解聚技術之研習

(1)次臨界相關知識與反應器設備之研習

(a)超臨界/次臨界前處理方法簡介

超臨界現象為一種物質狀態，當物質在超過臨界溫度及臨界壓力以上，其氣體與液體的性質會接近，形成一個均勻相之流體現象。超臨界流體類似氣體具有可壓縮性，且兼具類似液體的流動性。接近臨界點時，壓力或者溫度的小變化會導致密度發生很大變化，因此超臨界流體適合作為工業和實驗室過程中的溶劑。除此之外，室溫或中低溫狀態下，水分子間之氫鍵會使得其具有親水性質，但在次臨界或超臨界狀態下，氫鍵打斷後，其將轉變為較偏疏水性質，因此可以與非極性溶劑較易混合，此性質亦有助於形成共溶劑，使得後續應用更為多元。

利用液體之超臨界或次臨界性質可將生質物轉化為液態物質，據以做為燃料或高價化學品用途。藉由這樣的程序，木質纖維素之纖維素、半纖維素及木質素皆有機會可以轉化或液化為低分子量之物質。譬如，纖維素與半纖維素可分別轉化為不同單糖，而不

會裂解為糠醛(furfural)或羥甲基糠醛(5-HMF)，而木質素則可液化或轉化為肉桂醇，據此可透過觸媒系統將其再轉化黏著劑、樹脂等應用上。

(b)前處理反應器與分析儀器

此次實習所用之反應器係特別設計來進行超臨界(supercritical)或次臨界(subcritical)前處理反應之設備，整體試驗裝置系統如圖 15(左)所示，反應器為一種可以螺旋方式鎖緊之兩件式零件組合，其中一零件係為容量為 5ml 之圓柱桶身，材質為可耐高溫且耐酸鹼之鉻鎳鐵合金(Inconel-65)，而另外一零件除了可作為封閉反應器入口外，亦設計了可量測溫度與壓力之感應器，如圖 15(右)所示，而反應器之加熱方式則採硝酸鉀(KNO_3)之鹽浴，其可穩定加熱至超過 $350^{\circ}C$ 。一般來說此鹽浴預熱完畢後，加熱上述反應器至指定溫度約可小於 1 分鐘。木質纖維素與相關溶劑置入該反應器後，以螺旋的方式將其鎖緊，而後固定於系統之指定位置，如圖 16 所示，待熔融鹽浴加熱達指定溫度後，按下啟動鈕後系統將自動將反應器浸入鹽浴，同時在鹽浴中來回擺動，以降低反應器之熱傳與質傳限制。當反應時間終止時，系統將會將反應器自鹽浴中取出，並立即置入冷水槽進行驟冷(quenching)步驟以立即停止反應之進行。除了上述之批次前處理反應之設備外，坂實驗室亦配置有規模較大之流動式反應裝置，如圖 17 所示，其係將固體裝填於反應器內，然後將流體流過反應器進行降解反應以便將糖或木質素洗出。



圖 15、批次超臨界/次臨界試驗裝置系統(左)與反應器(右)

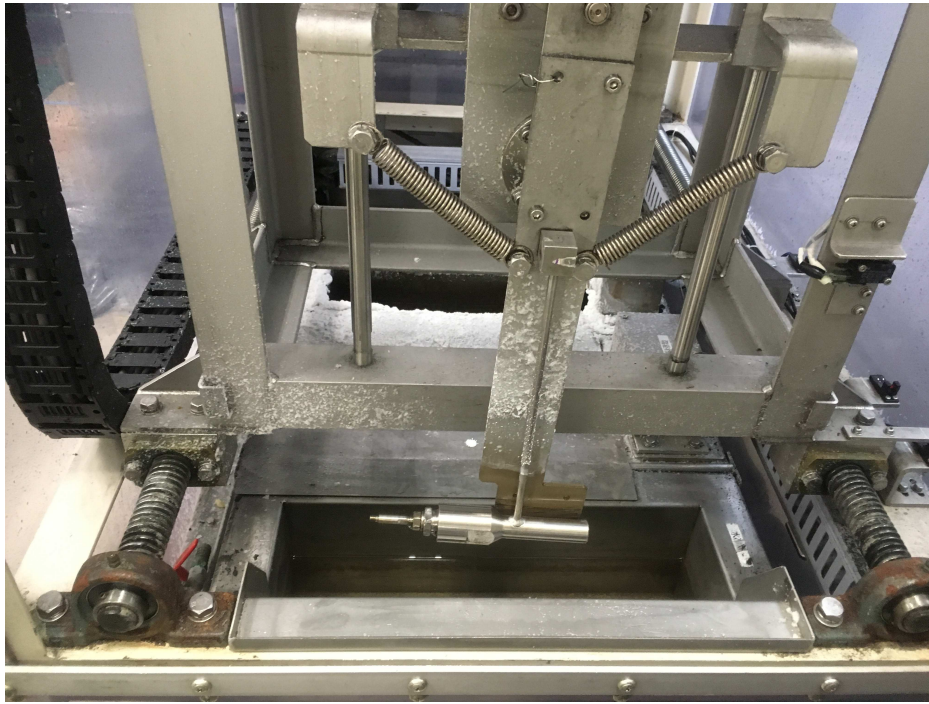


圖 16、執行中之批次超臨界/次臨界試驗裝置系統



圖 17、超臨界流體反應實驗裝置(針對固液反應)

除此之外，本次實習中針對反應前後樣品之分析有使用到許多相關分析儀器，譬如高效液相層析儀(HPLC)、離子層析儀(IC)、UV 吸收光譜儀、氣相層析儀(GC)等設備，用以進行樣品或溶劑之分析，其中高效液相層析儀與離子層析儀如圖 18 及圖 19 所示。

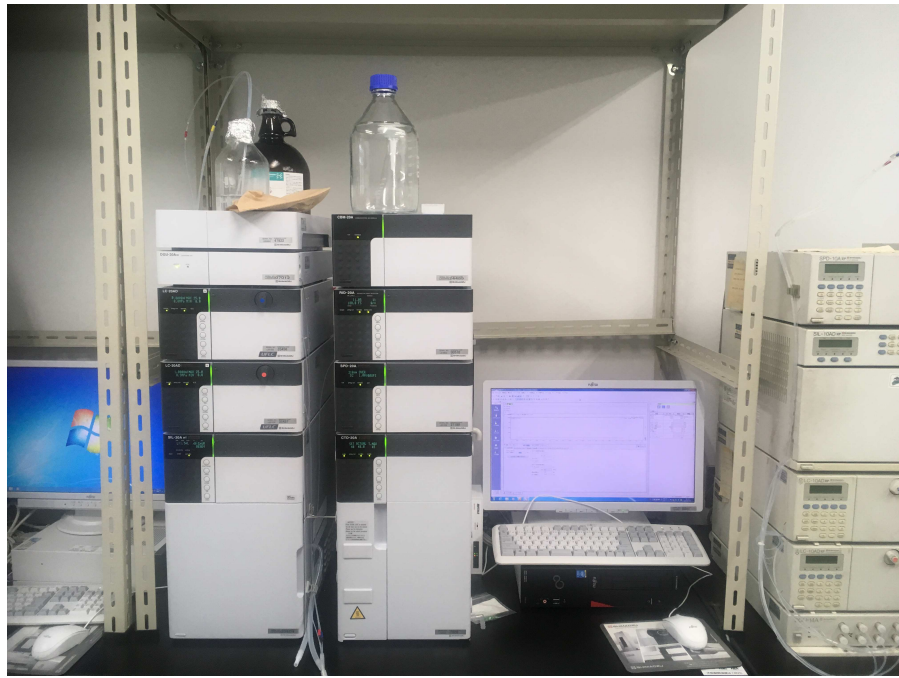


圖 18、使用之分析儀器--高效液相層析儀(HPLC)



圖 19、使用之分析儀器--離子層析儀

(c)次臨界酚溶劑用於木質纖維素液化之研究

由於在次臨界狀態下，酚具有低介電常數，因此可當作非極性之有機溶劑，因此預期其可以在沒有觸媒的添加下，將來自纖維素、半纖維素及木質素之高分子量產物予以有效溶解。因此，採用上一節所提及之反應系統，將反應器填進 150mg 之 Japanese beech 與 4.9mL 之酚後，再以不同次臨界之溫度、壓力條件，且在不同反應時間內進行反應，之後再分析殘渣之組成，其結果如圖 20 及圖 21 所示，在 270°C 及 1.8MPa 下，反應 30 分鐘後約有原木質纖維素 40% 之殘渣殘留，而在 350°C 及 4.2MPa 下，反應 4 分鐘後，

大約僅有不到 10%之殘渣殘留。而實際量測其殘渣組成，可以發現在 270°C 及 1.8MPa 下，大約反應 20 分鐘後，殘渣組成中木質素幾乎不見，僅剩下纖維素及半纖維素。至於在 350°C 及 4.2MPa 下，反應大約 10 分鐘後，幾乎木質纖維素中之纖維素、半纖維素及木質素等三種成分皆消失，表示其皆已液化。

由以上之實驗結果可知，以次臨界酚溶劑進行前處理反應，在特定溫度及壓力條件下，其可能可以選擇性地僅溶解木質素，但在更嚴苛之溫度及壓力下，其則可以完全溶解木質纖維素之主要成分。因此，取決於前處理後之後續應用，吾人可以選定特定之反應條件滿足其應用需求，舉例來說，若選擇一與水不互溶之溶劑，採用較不嚴苛之反應條件，可先將木質素溶解於溶劑中，同時可將半纖維素之組成或乃至纖維素之組成溶於水中，便可利用水與溶劑不互溶之特性將親水性物質與疏水性物質予以有效分離。然而，由於在常溫下，酚於水中之溶解度約為 8%，因此針對上述之應用，其後端分離依舊非常困難，所以選擇適當之溶劑，基於具有與水不互溶之特性且可以有效溶解木質素，便為下一階段之重要工作。

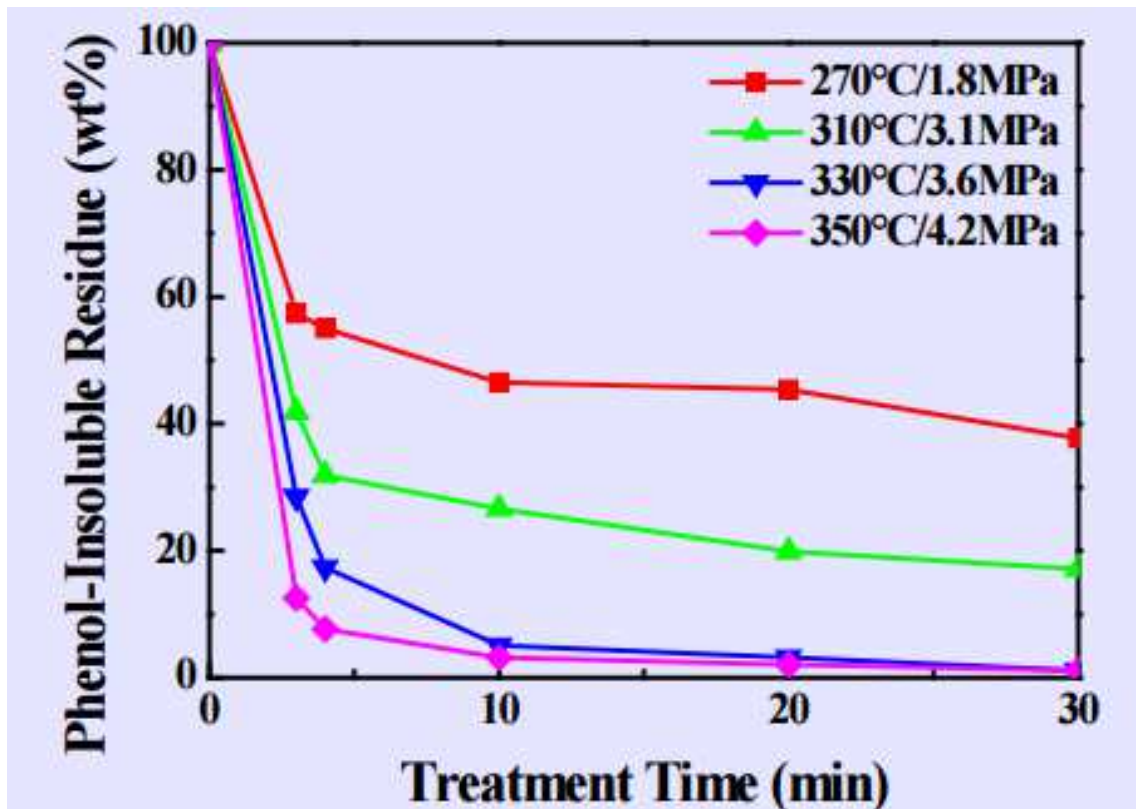


圖 20、前處理反應後不溶於酚之組成分析[坂實驗室資料]

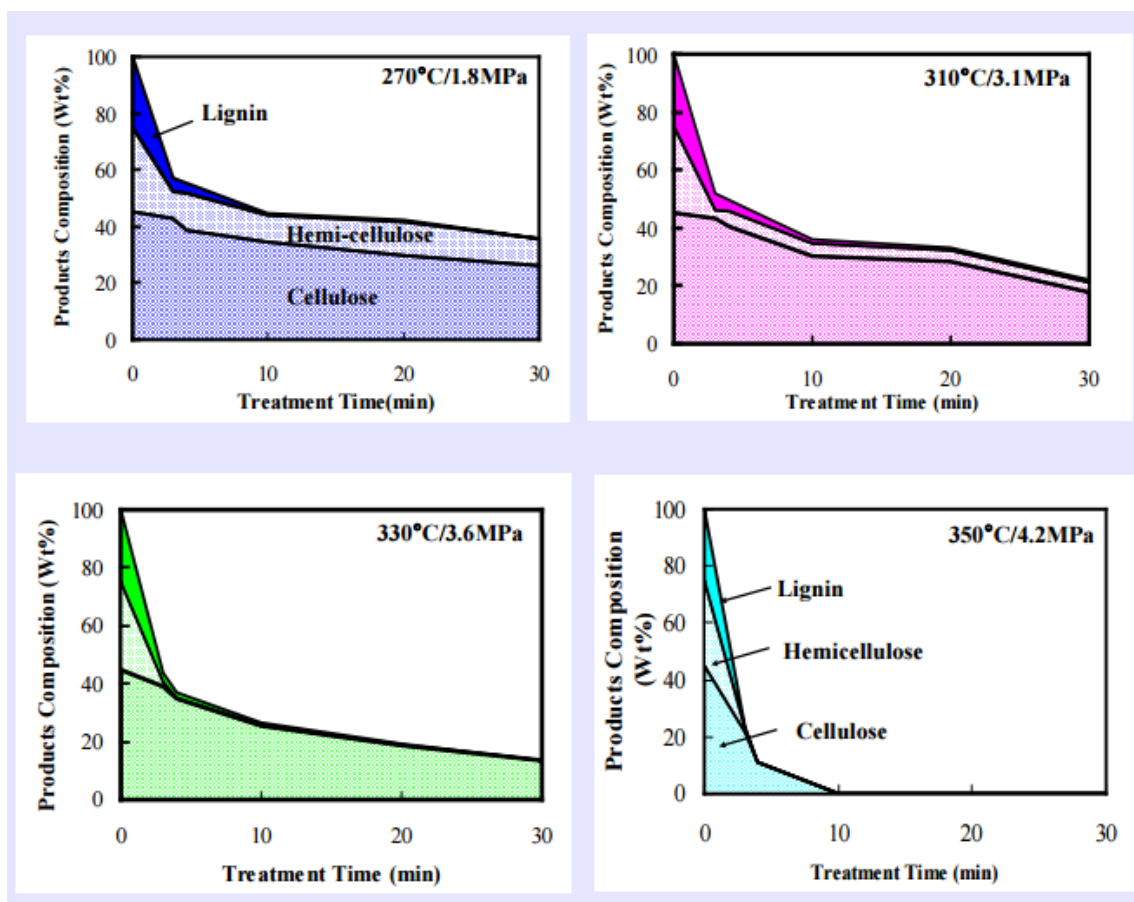


圖 21、木質纖維素中主要組成之殘餘分析[坂實驗室資料]

(2)次臨界雙相溶劑用於木質纖維素解聚分離之研習

本次實習除了參加坂實驗室之例行研究討論外，主要透過實際參與其研發實驗流程來學習料源預處理、前處理實驗操作、前處理反應器與設備系統操作以及分析儀器操作等技術。此次實習之主題為次臨界溶劑解聚研究，此部分之研究係由南英治助理教授負責帶領實際之實驗工作。由於坂實驗室先前已測試過酚(phenol)溶劑在特定溫度、壓力條件下，可以選擇性地將木質素有效移除，而留下纖維素與半纖維素之殘渣，因此該實驗室嘗試將水與酚作為共溶劑，希望能在適當條件下將半纖維素解聚為單糖並溶於水中、木質素溶於有機相中，僅留下纖維素固渣。然而，實驗結果發現雖然此概念初步測試可行，但由於酚在水中之溶解度並不低，導致水相與有機相之後續分離將較為複雜，因此該實驗室暫時擱置此部分之研究。而考量木質素溶解之特性，目前該實驗室已經轉為酯類與水之雙相溶劑系統進行研究，截至目前為止已試過數種酯類，包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯以及乙酸辛酯，除乙酸甲酯外，其餘溶劑在水中的溶解度皆不高，符合此實驗構想之要求。另經由觀察單糖及木質素於此雙相溶劑系統，目前初步評估分配係數應符合此實驗構想之要求。然而，由於採用水熱法進行前處理反應，因此半纖維素解聚為單糖或寡糖的最佳溫度約落在 230°C，是以溶劑必須要能耐熱達 230°C 以上。此部分耐熱實驗亦已初步完成評估，結果顯示乙酸辛酯是唯一可耐熱達 230°C 超過 60 分鐘以上之溶劑，因此，目前係選用乙酸辛酯進行木質纖維素(Japanese beech)之解聚研究，其次臨界雙相溶劑用於木質纖維素解聚分離之理想情境係為圖 22 所示。

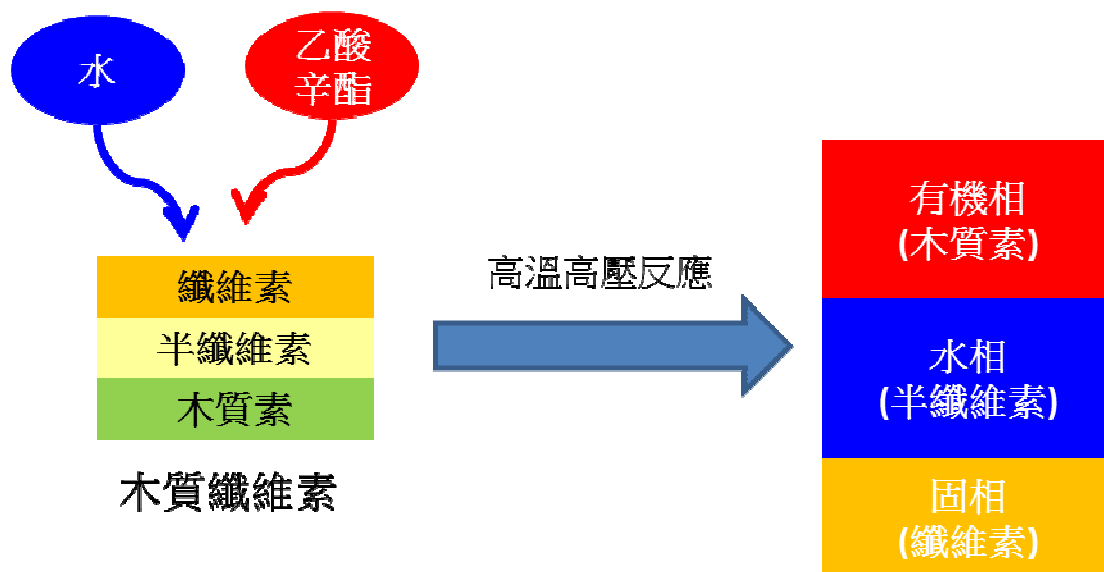


圖 22、次臨界雙相溶劑用於木質纖維素解聚分離之理想情境

本次實習選用之木質纖維素係日本山毛櫸(Japanese beech)，其使用研磨機(Wiley mill)加以研磨至粒徑介於 150-500um 間，此次於坂實驗室採用之實驗方法之流程如圖 23 所示，流程方法概述如下:量取料源約 150mg，與水 2.45mL 及乙酸辛酯 2.45ml 共同混合，並至於 5mL 反應器之槽體內，使用反應器上蓋以螺旋之方式鎖上，並使用扳手輔助將其鎖緊。隨後，將反應器以螺絲安裝於批次反應器系統上，並設定反應時間、反應溫度、反應震盪速度以及反應後之驟冷時間。待鹽浴之溫度達反應溫度時，便可啟動系統進行反應，亦即反應器會自動浸入鹽浴中，並來回震盪以使反應器內部充分混合以降低熱傳及質傳之效應，等到反應時間到達時，系統便會自動將反應器自鹽浴中升起，隨即置於冷卻槽進行驟冷一段時間，之後便返回固定位置。隨後，便可將反應器上蓋打開，將內容物倒出，並予以離心，離心後將液體部分至於量筒內，如圖 24 所示，靜置一段時間後可見明顯兩相存在，其中上層係有機相，而下層則為水相。至於固渣，則以簡單過濾裝置加以過濾之，如圖 25 所示，值得注意的是，由於有機相黏度較高，會有部分殘餘在固渣上，因此過濾時採用可溶解乙酸丁酯之甲醇(methanol)將之去除，再予以烘乾。最後，固相、有機相、水相便可以組成分析流程以及儀器分析法進行組成之鑑定，以上即為整體流程之概述。值得注意的是，本次亦有實驗亦有考慮加強反應器內之攪拌效應，亦即反應器內加入兩顆 Hasteloy balls(每個 0.1ml)，同時反應系統亦可增加攪拌速率，而在從事此一條件之實驗時，水、乙酸辛酯、木質纖維素係以等比例縮小進行混合，以符合原反應器所設計之大小。

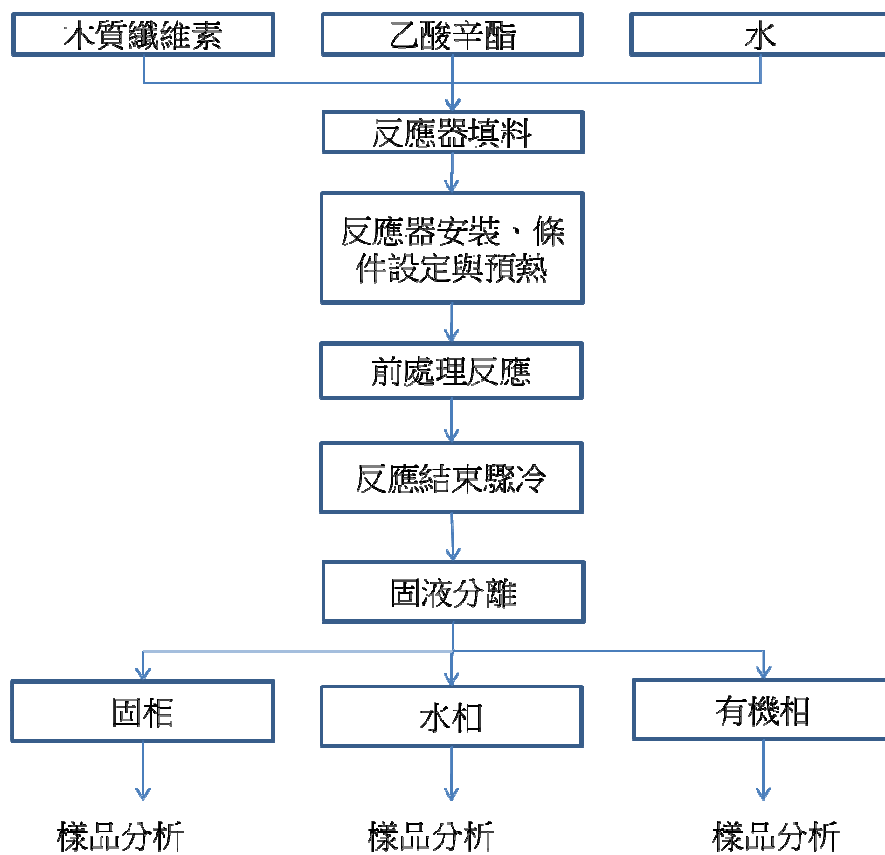


圖 23、次臨界雙相溶劑用於木質纖維素解聚分離之實驗步驟

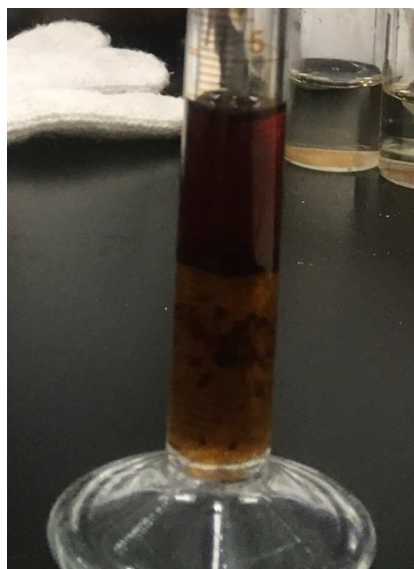


圖 24、反應後雙相溶劑之分離

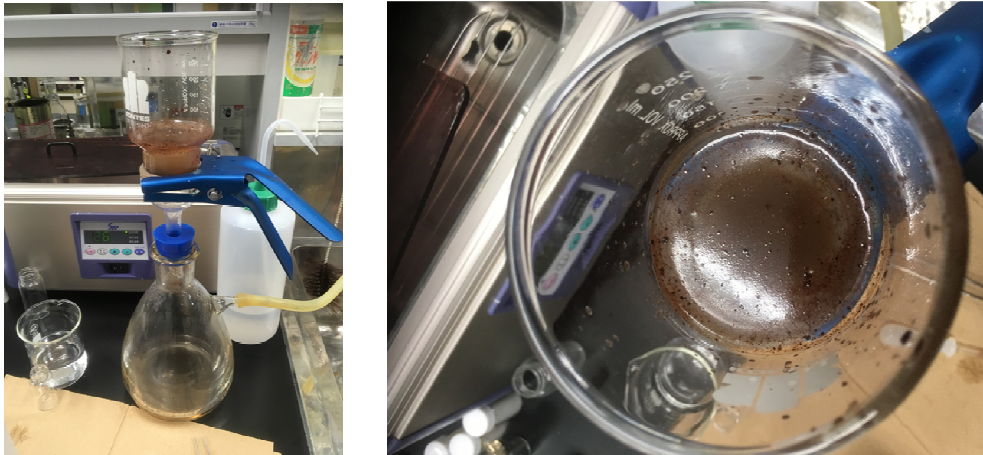


圖 25、固體殘渣之過濾分離(左)；左圖之上視圖(右)

本次實習所進行之實驗條件茲摘錄於圖 26，為了瞭解此雙相系統對於木質素之溶解性質，因此與坂實驗室共同決定在此次實習先就攪拌效應、反應時間以及溶劑組成等效應進行實驗，並在此過程中學習實驗、反應器機台系統、分析儀器等操作。由於先前坂實驗室已確認過乙酸辛酯(octyl acetate)於 230°C 下可耐熱達 60 分鐘以上，因此實驗條件主要比較一般攪拌與改善攪拌對反應結果之影響、反應時間 30 分鐘與 60 分鐘對反應結果之影響以及溶劑組成自乙酸辛酯:水=1:1 變化至 3:1 對反應結果之影響。其中所謂改善攪拌意指在反應器內加入兩顆 Hasteloy ball 且同時增加系統對反應器之震盪速度，亦如圖 26 下方所示。



- **normal or improved agitation (w/ two Hasteloy balls)**
- **Reaction time: 30~60mins**
- **Octyl acetate: water = 1:1 to 3:1 (v:v)**

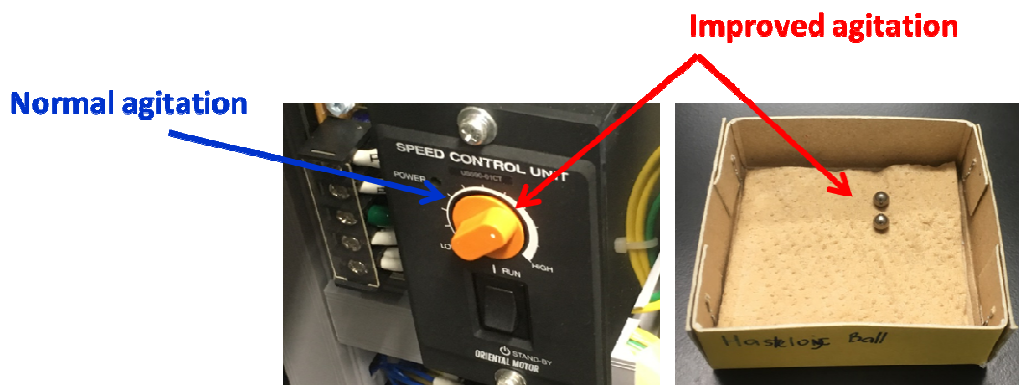


圖 26、次臨界雙相溶劑用於木質纖維素解聚分離之實驗設計

實驗結果首先如圖 27 所示，從結果看來，雙相溶劑在 230°C 反應後，無論 30 分鐘或 60 分鐘，且無論其有機相與水相之組成比為 1:1 或 3:1，在固液分離後皆可觀察到兩相分離的現象，且組成比值約與反應前相等，但值得注意的是，由於乙酸辛酯的黏度較水為高，因此有機相較容易殘留在反應器壁，若未來工程化時，值得特別注意。此外，當反應時間從 30 分鐘增加至 60 分鐘時，水相之顏色明顯有變化，或許是因為反應過度，造成抑制物生成，此有賴後續進行組成分析。

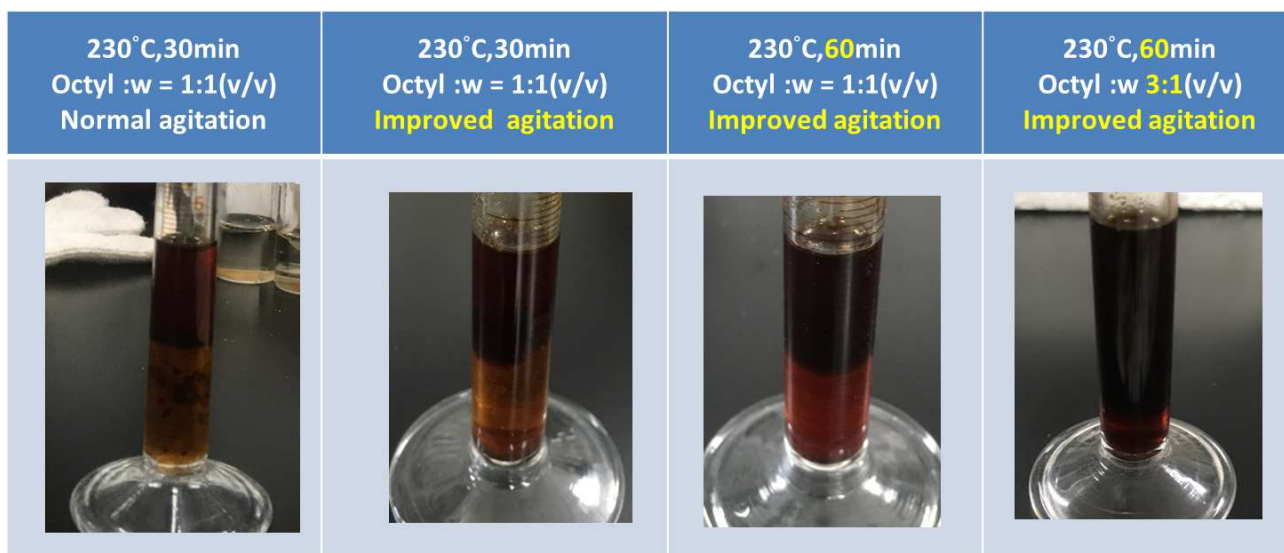


圖 27、反應後雙相溶劑之分層現象

木質纖維素液化以及木質素溶解之比例整理如表 4。以山毛櫸(Japanese beech)為例，其 Klason lignin 含量約 21~22%，其餘成分則以纖維素與半纖維素占最大部分。在水與乙酸辛酯體積比 1:1、固液比約 3% 及一般之攪拌下，230°C、30 分鐘之反應可將木質素移除約五成。考慮木質素需與有機相充分混合，以便使其更易溶解於有機相中，因此反應器內之攪拌效應必須要達到一定程度，於是在實驗設計上，我們改善了攪拌的方式，亦即提高反應器之震盪速度以及同時在反應器內加入兩顆 hasteloy ball，但從實驗結果看來，木質素溶解效率並不顯著相依於攪拌效率，顯示在 230°C 與一般攪拌下，水、乙酸辛酯與木質纖維素之混合效率應已不錯。除此之外，將反應時間從 30 分鐘增加至 60 分鐘，可以觀察到木質纖維素之液化比例顯著提升，然而木質素之溶解效率卻僅微幅提升。此說明，時間提升不能將木質素予以有效溶出，反而是使得纖維素與半纖維素之反應過於劇烈。而另一方面，此次實驗中，亦探討溶劑組成與木質素之溶解效率之關係，藉由增加溶劑中有機相之含量，我們發現木質素的溶解度反而下降，同時整體之液化卻提高了，說明了溶劑之組成將會顯著地影響木質纖維素液化之行為。因此，下一階段之研究方向將會是找出最適宜溶解木質素之溶劑組成，同時反應條件將朝向短時間及低溫度方向進行。同時為了提升整體反應之效能，亦不排除添加少量之催化劑。

表 4、臨界雙相溶劑用於木質纖維素解聚分離之實驗數據

Composition	Extracted Japanese beech	230°C, 30min Octyl :w = 1:1(v/v) normal agitation	230°C, 30min Octyl :w = 1:1(v/v) improved agitation	230°C, 60min Octyl :w = 1:1(v/v) improved agitation	230°C, 60min Octyl :w 3:1(v/v) improved agitation
Klason Lignin	22%	10.6%	10.1%	9.4%	14.5%
Holocellulose, acid soluble lignin or others	78%	28.6%	27.1%	21.7%	13.3%
Liquefaction percentage	n.a	60.8%	62.8%	68.9%	72.2%
Total	100%	100%	100%	100%	100%

以上實驗為批次測試，未來若研究結果符合預期，猜測其整體之反應程序流程圖將可能如圖 28 所示，亦即可能採取流動式反應器為主體，而反應前之溶劑與水之混合流則先與反應後之熱流以熱交換器進行熱交換後，希望盡可能使反應流接近反應溫度後，再進入次臨界前處理反應器進行反應，而此反應器可能會採取夾套加熱之方式來補足不足之熱源與保溫。熱交換器之設計與選擇將依據此兩股流進出口之設定溫度來加以計算，未來仍須依據經濟可行性始能判斷此一程序是否具商轉可行性。

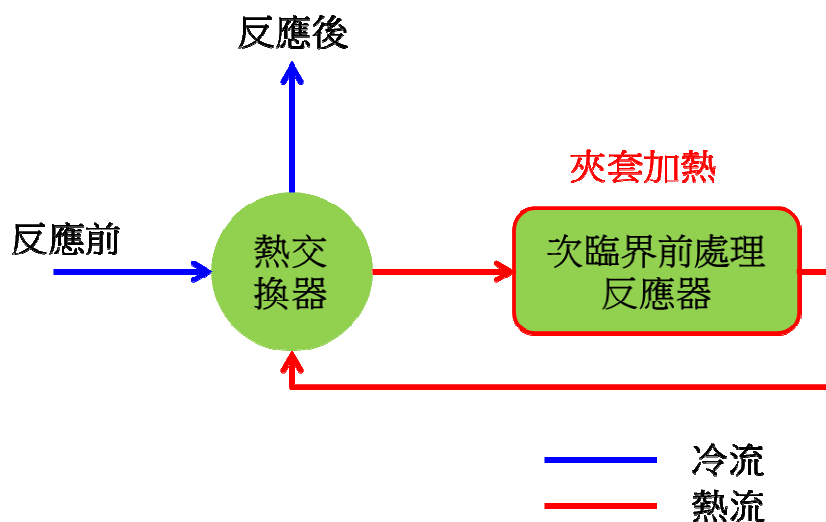


圖 28 次臨界雙相溶劑前處理反應之程序流程概要圖

(三)值得借鏡之具體內容心得

本次實習過程中，藉由與坂實驗室成員們深入討論、學習與相處，茲歸納以下數項值得借鏡之具體內容心得摘要：

1.整體製程考量之實驗概念發想:下一代之生質精煉技術發展推測將遵循石化工業的模式，朝向木質纖維素之全組成利用。然而，由於木質纖維素主要組成有效完全分離後，其後續純化分離與溶劑回收步驟之成本通常非常高，勢必顯著影響整體製程成本，因此如何從概念發想階段予以解決此技術之核心問題顯得非常重要。坂實驗室依據後續製程之需要，透過利用溶劑特性之差異，進行雙相溶劑製程之實驗設計與規劃，嘗試將木質纖維素分離為三相，即木質素溶解於有機相、半纖維素水解於水相且纖維素以固相存在，若後續測試驗證成功，鑒於其純化分離之單純與簡單，將可顯著降低整體製程之複雜度，達到實際應用之目的，此部分之整體製程思考邏輯值得本所後續規劃全組成分離技術之參考。

2.重視基礎研究:為了滿足研究設定目標，坂實驗室針對木質纖維素之各主要成分的特性進行分析，依據其疏水及親水特性進行溶劑之選擇並依據其相關反應條件與溶劑次臨界與超臨界特性進行實驗規劃與測試。舉例來說，在尚未開始木質纖維素之解聚實驗前，坂實驗室便已仔細研究雙相溶劑之熱穩定性質(包含溫度及時間)、木質素、木糖及葡萄糖於雙相溶劑之分配情形與分配係數、雙相溶劑之互溶特性以及反應器內之攪拌質傳效應等因子，此部分之先期研究可排除不須再進行研究之候選溶劑，預先判斷較值得繼續投入之溶劑選擇，同時亦可針對溶劑之特性進行後續實驗之規劃與設計。先期研究雖會花費較長時間，但可以預先掌握實驗之可能變因並予以排除，有助於實驗原理之掌握，值得我們參考。

3.嚴謹之研究倫理與實驗規範:此次實習一開始，坂實驗室便為我說明實驗室之規範，包含實驗紀錄簿之撰寫與保管年限等規定，同時要求完成線上研究倫理課程，顯見其對於研究紀律之重視，值得我們參考。同時感受較為深刻的是坂實驗室對於實驗流程、步驟之規畫設計相當嚴謹，對於實驗中每一個環節可能造成的意外都能預先設想，並在實驗的過程中予以避免，因此雖然步驟很繁複，但最後得到的結果很有一致性，值得未來從事實驗研究工作之參考。

4.自主實驗室管理:在實驗室管理上，坂實驗室係以建立制度並自主管理為主軸，實驗完畢後必定清潔個人用過部分，離開實驗室時必關閉電燈並鎖門，而坂實驗室之藥品分類方式、常用溶劑之顏色標示、玻璃器材之放置乃至個人實驗物品之放置等，皆有其獨到且規則之安排，且很容易遵循，此點亦值得我們借鏡。

四、建議事項

本次赴日本京都大學公差之觀察與心得茲歸納為以下建議事項，供作參考：

- (一)木質纖維素全組成利用係下一世代生質精煉技術發展之趨勢，國內宜持續推動進行。以目前木質纖維素之生質精煉技術發展而言，前處理的目的與功能主要是能將木質纖維結構予以破壞，使得後續之酵素水解製程能盡可能的接近纖維素並予以有效水解為葡萄糖，之後再經發酵製程產製生質燃料或生質化學品。因此，在以上的考量下，木質纖維素能否完全分離為纖維素、半纖維素與木質素並非生質精煉技術之首要考量，只要其能符合產品製造之經濟價值即可。然而，這樣的利用方式，並不能充分利用木質纖維素之價值，所以下一代之生質精煉技術發展推測將遵循石化工業的模式，朝向木質纖維素之全組成利用，亦即將會整合低價格生質燃料與高附加價值化學品之生產。因此，為了達成此一目的，前處理技術將會更強調程序產率與產物純度，以利後續製程之利用。
- (二)基礎研究可奠基技術應用之開展，持續加強學研合作對於生質精煉技術發展仍十分重要。為了推動下一世代生質精煉技術，其前處理技術將會更強調產物分離之效率與純度，因此有必要透過基礎研究之進行，以便更深刻地了解生質料源前處理相關之反應機構與機制，譬如溶劑、觸媒、溫度、壓力等因子之影響，據此進行後續之反應條件測試、反應器設計以及程序流程之訂定，以強化生質精煉技術之國際競爭力。此部分預估須投注不少心力，短期亦可能不太會有具體成果產出，建議可採學研合作方式來持續推動。
- (三)日本政府研究倫理線上訓練之作法可作為國內強化研究倫理教育之參考。日本政府為了強化研究者與學生之研究倫理規範，特別挹注相當資源委請第三方公正之非營利機構辦理研究倫理規範之線上學習網頁的規劃與執行。目前日本政府規定，於日本從事研究工作或教學之人員必須上網完成相關課程並考試，特別是研究行為規範此一課程。雖然研究行為規範課程之部分內容已是廣為人知的常識，但對於剛踏入研究的人而言，確實幫助很大，而對於已於從事研究工作很久的人亦有提醒與參考之作用，值得國內借鏡。
- (四)持續進行國外學研機構實習交流，以分享最新國際研究現況與研究經驗。在國外進行實習與研究交流，藉由不同技術與方法之學習與討論，可強化研究動機、激發研究想法，同時亦可拓展人脈與研究視野。此次實習期間，與坂志朗教授、南英志助理教授等人有長時間之研究討論與溝通，藉由其豐富之研究與教學經驗，從中獲得許多寶貴之知識與經驗分享，並了解到生質精煉領域之國際最新發展趨勢，對於後續研究應有相當助益。因此，建議未來所內仍應持續國外學研機構實習交流，據以增進未來研究內容之廣度與深度。

五、附 錄

參考文獻

1. Bozel, J.J., Black, S.K., Myers, M., Cahill, D., Miller, W. P., Park, S., Solvent fractionation of renewable woody feedstocks: Organosolv generation of biorefinery process streams for the production of biobased chemicals. *Biomass and Bioenergy* 35 (2011), 4197-4208
2. Rabemanolontsoa, H., Ayada, S., Saka, S., Quantitative method applicable for various biomass species to determine their chemical composition. *Biomass and Bioenergy* 35 (2011), 4630-4635
3. Rabemanolontsoa, H., Saka, S., Comparative study on chemical composition of various biomass species. *RSC Advances* 3 (2013), 3946-3956
4. Mishra, G., Saka, S., Kinetic behavior of liquefaction of Japanese beech in subcritical phenol. *Bioresource Technology* 102 (2011), 10946-10950
5. Mishra, G., Saka, S., Liquefaction behaviors of Japanese beech as treated in subcritical phenol. In: Yao, T. (Ed.), *Zero-Carbon Energy Kyoto* (2010), Green Energy and Technology. Springer, pp. 147-152
6. <http://www.ecs.energy.kyoto-u.ac.jp/english/>
7. Brebu, M., Vasile, C., Thermal degradation of lignin – a review. *Cellulose Chem. Technol.* 44 (2010), 353-363