

山核桃壳酸解制备木糖工艺与动力学^{*}

余筱洁¹ 周存山¹ 张有做¹ 林琳² 王允祥¹ 刘斌³

(1. 浙江农林大学农业与食品科学学院, 临安 311300; 2. 江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013;

3. 中国农业机械化科学研究院, 北京 100083)

【摘要】 研究了反应时间、温度及盐酸浓度对山核桃壳酸解制备木糖的影响。建立了山核桃壳酸解制备木糖的动力学模型,并通过实验验证了该模型。实验得最佳酸解制备木糖工艺参数为:反应温度 363.15 K,盐酸浓度 1.2 mol/L,反应时间 5 h。在实验范围内,得到山核桃壳酸解生成木糖的表观活化能为 70.91 kJ/mol,反应速率常数 k_1 与反应温度 T 、盐酸浓度 C 的关系为 $\ln k_1 = 21.4540 - 8.5290/T - 5.0632 \ln C$ 。

关键词: 山核桃壳 酸解 木糖 反应动力学

中图分类号: X712 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2011)06-0138-05

Process and Kinetics of Acid Hydrolysis from *Carya Cathayensis* Sarg. Shell to Xylose

Yu Xiaojie¹ Zhou Cunshan¹ Zhang Youzuo¹ Lin Lin² Wang Yunxiang¹ Liu Bin³

(1. School of Agriculture and Food Science, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, China

2. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

3. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract

Effects of reaction time, temperature and acid concentration of acid hydrolysis from *Carya cathayensis* Sarg. shell to xylose were investigated. The dynamics model of the acid hydrolysis was established. The model was verified by experiment. The optimum extraction parameters were: temperature was 363.15 K, concentration of hydrochloric acid was 1.2 mol/L and acid hydrolysis time was 5 h. The apparent activation energy of the transformation to xylose was 70.91 kJ/mol. The relationship between the reaction rate constant, temperature and acid concentration was as follows: $\ln k_1 = 21.4540 - 8.5290/T - 5.0632 \ln C$.

Key words *Carya cathayensis* Sarg. Shell, Acid hydrolysis, Xylose, Reaction kinetics

引言

目前,木糖在食品工业中的应用主要作为无热量甜味剂、食品抗氧化剂、风味改良剂、肉类香精原料等。自然界极少有游离状态的木糖,一般选择木聚糖或半纤维素(含多缩戊糖)含量较高的物质制取木糖,如各种禾木(稻草、麦秆、高粱秆、甘蔗渣等)^[1],以及各种农产品皮壳(花生壳、椰子壳、棉籽壳等)^[2]。国内外对木糖制取研究工作已有广泛的

研究^[3],然而常见的酸解半纤维制备木糖都是基于酸解效率、总糖、还原糖等研究,因此不能确切反应木糖的实际转化率及过程。已有的模型如响应面分析研究,不能很好描述半纤维素酸解过程的化学反应历程及动力学过程,因此有必要进行基于木糖得率的转化研究,建立相应的反应方程,测定动力学参数。

山核桃又名小核桃,山核桃壳半纤维素质量分数达 25%~30%,山核桃壳半纤维素经酸解制备木

收稿日期: 2010-08-20 修回日期: 2010-11-26

^{*} 国家自然科学基金资助项目(30940058)

作者简介: 余筱洁,实验师,主要从事生物材料资源化研究,E-mail: xiaojie629@163.com

通讯作者: 周存山,副教授,博士,主要从事生物质转化及天然产物功能化研究,E-mail: cunshanzhou@163.com

糖可大幅度扩展原本废弃的山核桃壳^[4]的资源利用。

目前,越来越多的人对山核桃壳进行研究^[5-6],而对于山核桃壳酸解制备木糖的工艺与历程未见报道。本文研究山核桃壳酸解制备木糖的反应历程,建立酸解反应的动力学模型与验证,确定反应速率常数与反应活化能,建立反应速率与盐酸浓度、反应温度的关系方程。

1 材料与方法

1.1 原料

原料取自临安市昌化镇,自然风干、粉碎(100 目筛网)。按 GB 5009.3—2010、GB/T 2677.10—1995、GB/T 747—2003 测定水、纤维素、木质素含量,得到 100 g 山核桃壳中含水 9.6 g、纤维素 30.9 g、半纤维素 27.3 g。

1.2 酸解

称取山核桃壳粉 40.00 g 于 250 mL 烧杯中,加入 0.6、0.8、1.0、1.2 mol/L 盐酸 150 mL,在 353.15、363.15、373.15 K 温度下酸解 1~5 h,用氢氧化钠溶液中和至 pH 值为 6~7,经抽滤去渣,得到酸解液。

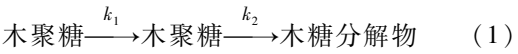
1.3 分析方法

木糖含量测定采用高效液相色谱(Waters Associates, Milford, MA, Bio-Rad Laboratories, Richmond, CA)分析。流动相为 5 mmol/L 硫酸水溶液,流速 0.6 mL/min,柱温 40 ℃,进样量 20 μL,分析样品采用滤器(CA Membrane Filter, Pore: 0.22 μm, Diameter: 13 mm)过滤^[6]。

1.4 反应动力学

半纤维素易水解,在稀酸催化下可完全酸解;纤维素通常在较高温度和酸浓度下发生酸解;而木质素较为稳定,在上述条件中一般不发生酸解。不同植物的组成和结构的不同,使得其酸解过程也有所区别,目前并没有精确描述酸解的过程,因此可简化酸解过程。实验采用 Saeman 模型^[7],该模型广泛用于植物酸解动力学的研究。

结合山核桃壳酸解反应机理,作如下假设:①不同种类山核桃壳的半纤维素由同型木聚多糖组成。②在酸解条件下,山核桃壳只有半纤维素酸解。③反应过程中酸浓度基本保持不变。④氢离子能迅速扩散到山核桃壳内部,使反应在山核桃壳表面和内部同时进行。⑤反应为均相不可逆反应。⑥木聚糖的降解与木糖的分解均为一级反应。假设纤维素和半纤维素的酸解反应为一级均相不可逆连串反应,山核桃壳酸解过程可引用 Saeman 模型,建立制备木糖的反应动力学模型



式中, k_1 、 k_2 分别为木糖生成速率常数和木糖分解速率常数, h⁻¹。且每步反应都为一级不可逆反应^[8-9]。木糖质量浓度与反应时间的关系式为

$$B = \frac{k_1 X_{a0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$
 (2)

其中 $X_{a0} = \frac{1\,500 X_a}{132 L} (1 - M)$ (3)

式中 B——酸解液中木糖质量浓度, g/L
X_{a0}——木聚糖全部转化为木糖时酸解液中木糖质量浓度, g/L
t——反应时间, h
X_a——山核桃壳中木聚糖质量浓度, g/L
L——酸解反应固液比
M——山核桃壳中水分含量

经计算得到 X_{a0} = 10.502 4 g/L, 所以

$$B = \frac{10.502\,4 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$
 (4)

2 结果与讨论

2.1 反应温度、反应时间和盐酸浓度对木糖质量浓度的影响

不同温度 T 和盐酸浓度 C 条件下,山核桃壳酸解液中木糖质量浓度随酸解时间的变化如图 1 所示。

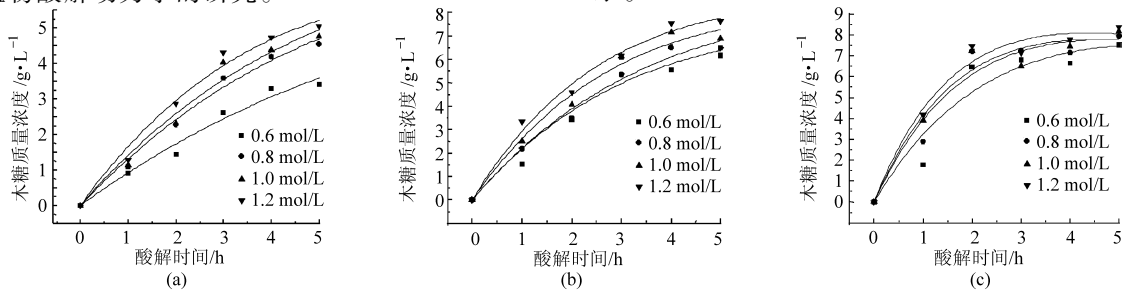


图 1 不同温度下酸解时间与盐酸浓度对木糖质量浓度的影响

Fig.1 Effects of reaction time and acid concentration on the content of xylose in hydrolysate in different temperatures
(a) T = 353.15 K (b) T = 363.15 K (c) T = 373.15 K

由图 1 可知,在不同温度与同一盐酸浓度条件下,酸解液中木糖质量浓度随反应时间的延长而增大,5 h 时达到最大值。在相同酸解时间条件下,木糖质量浓度随盐酸浓度的增加而增大。由图 1c 可知,当温度为 373.15 K、盐酸浓度为 0.8、1.0、1.2 mol/L 时,木糖质量浓度均随反应时间延长先增加,在 4 h 时基本达到稳定。

在反应温度相同的情况下,随着反应时间的增加,酸解液中木糖质量浓度也随之增加。这是因为随着酸解时间的增加,氢离子更多地进入山核桃壳内部,与山核桃壳表面进行同步分解,木聚糖被逐渐地分解转化为木糖,因此酸解液中的木糖质量浓度会随着反应时间的增加而增加。同时,在相同反应时间里,酸解液中的木糖质量浓度随着盐酸浓度的增加而增加。这是因为盐酸浓度增加时氢离子的浓度也随之增加,使得山核桃壳分解转化为木糖的速率增加。拟合曲线的斜率均呈现出减小的趋势,即酸解液中木糖质量浓度在相同的反应时间增量范围中呈现减小的趋势。这是因为在相同温度的情况下,随着反应时间与盐酸浓度的增加,木糖的生成速率增大的同时,木糖的分解速率也增大,但是木糖生成速率远远大于分解速率,使得酸解液中木糖质量浓度增加,但是增加的速度却降低。

2.2 反应速率常数计算

将式(4)设置为 Origin 软件非线性曲线拟合^[10]功能中的自定义函数,对实验结果进行非线性回归分析,作出拟合曲线(图 1),并求出反应速率常数 k_1 、 k_2 ,结果如表 1 所示。

k_1 越大、 k_2 越小,则木聚糖全部降解为木糖所

需时间越短,酸解过程木糖分解的数量越少,对山核桃壳酸解制备木糖越有利,因此实验数据中 k_1/k_2 比值可反映水解条件优劣。从表 1 可看出,温度升高可以加快反应速率,实验的数据 k_1 基本符合规律,即温度每升高 10 K,化学反应速率增加 2~4 倍。对于 k_1 ,在相同温度下随盐酸浓度增加而增加;在相同盐酸浓度下随温度增加而增加。这说明提高反应温度与盐酸浓度有利于山核桃壳酸解转化为木糖。对于 k_1/k_2 比值,在相同反应温度条件下随盐酸浓度增加而增大;在相同盐酸浓度条件下,当盐酸浓度小于 0.8 mol/L 时,随着反应温度的升高而增大,当盐酸浓度大于 0.8 mol/L 时,随着反应温度的升高先增加后降低。这就需要选择适当的反应温度与盐酸浓度,因为随着反应温度提高与盐酸浓度增加的同时,木糖分解速率也增加了。因此,实验最佳酸解工艺因素选择 k_1/k_2 最大值,即反应温度 363.15 K、盐酸浓度 1.2 mol/L、反应时间 5 h。整个酸解过程中,木糖的生成速率远远高于分解速率,因此着重研究生成木糖的反应速率常数和反应活化能。

由表 1 可知,在 $\alpha = 0.01$ 置信水平上,所有回归系数均满足 $R > R_0$ ($R_0 = 0.735$,回归系数显著性检验临界值),表明对实验结果作非线性回归分析得出的拟合曲线与式(4)相关性显著。从图 1 中也可以看出拟合曲线与实验结果吻合,表明本文所作的假设和建立的简化模型合理,在此基础上建立的酸解过程数学模型能反映水解过程,预测实验结果。

2.3 反应活化能的计算

Arrhenius 方程体现了反应速率常数、反应温度和反应活化能之间的关系,其微分式^[11]为

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT}$$

(5)

式中 k ——反应速率常数

E_a ——Arrhenius 活化能, J/mol

R ——气体常数, 8.314 J/(mol·K)

T ——温度, K

其不定积分式^[12~13]为

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$

(6)

或

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

(7)

式中 A ——指前因子

由式(6)可知, $\ln k$ 与 $1/T$ 呈线性关系, $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,所得直线斜率为 $-E_a/R$,截距为 $\ln A$ 。

相同盐酸浓度下的 $\ln k_1$ 对 $1/T$ 作图,结果如图 2 所示。不同盐酸浓度下的 $\ln k_1$ 与 $1/T$ 作线性回归分析,可得到 $\ln k_1$ 与 $1/T$ 关系的线性方程,求出不同盐酸浓度下的表观反应活化能 E_a 和 $\ln A$,结

表 1 反应速率常数

Tab.1 Results of reaction rate constant

T/K	C $/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	k_1/h^{-1}	k_2/h^{-1}	k_1/k_2	R^2
353.15	0.6	0.093 6	0.034 2	2.74	0.98
	0.8	0.136 5	0.037 3	3.66	0.99
	1.0	0.147 9	0.038 1	3.88	0.98
	1.2	0.178 4	0.062 0	2.88	0.98
363.15	0.6	0.238 5	0.046 7	5.11	0.94
	0.8	0.238 8	0.025 6	9.33	0.99
	1.0	0.293 2	0.034 6	8.47	0.98
	1.2	0.333 8	0.030 4	10.98	0.99
373.15	0.6	0.380 2	0.055 2	6.89	0.92
	0.8	0.488 7	0.062 0	7.88	0.95
	1.0	0.524 0	0.066 2	7.92	0.96
	1.2	0.576 9	0.059 4	9.71	0.98

果如表 2 所示。在 $\alpha = 0.01$ 的置信水平上,所有回归系数均满足 $|R| > R_0$ ($R_0 = 0.917$),因此在不同盐酸浓度下 $\ln k_1$ 与 $1/T$ 的线性关系均显著。

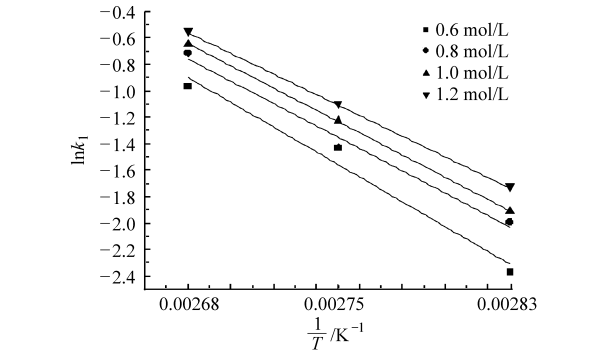


图 2 $1/T$ 与 $\ln k_1$ 关系图
Fig. 2 Relationship between $1/T$ and $\ln k_1$

表 2 反应活化能计算结果			
Tab. 2 Results of activation energy E_a			
$C/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln A$	R^2
0.6	78.15	24.29	0.977
0.8	70.30	21.93	0.988
1.0	70.13	21.96	0.999
1.2	65.05	20.42	0.999

由式(5)可知,活化能与盐酸浓度无关,不会随着盐酸浓度的变化而变化。但是通过回归分析求出的不同盐酸浓度下反应活化能略有差异,并且随着盐酸浓度的增加而有所下降。其中原因之一是由实验误差引起的,此外还与设定反应假设过程有关。本研究建立反应动力学模型时,假设酸解反应是一级连串反应,即酸解过程中木糖会在酸作用下发生一级分解反应,而事实上木糖在低酸条件下很可能不发生分解反应,并且木糖的分解反应也不一定完全符合一级反应。因此,不同酸解条件下采用同一个模型计算,就产生了结果偏差。通过实验,在不同盐酸浓度下的反应活化能相差不大,因此取其平均值 70.91 kJ/mol 为山核桃壳酸解制备木糖的反应活化能。

活化能 E_a 与指前因子 A 都是重要的动力学参数。由式(6)看出, E_a 值越小,反应速率 k_1 越大。一般化学反应的活化能在 $42\sim420\text{ kJ/mol}$ 。由于不同反应的活化能不同,故可发生反应的温度也不同。文献[13]表明,当 $E_a < 63\text{ kJ/mol}$ 时,在室温下瞬时反应; $E_a \approx 100\text{ kJ/mol}$ 时,在室温或稍高温下反应; $E_a \approx 170\text{ kJ/mol}$ 时,在 473.15 K 左右反应; $E_a \approx 300\text{ kJ/mol}$ 时,在 $1\,073.15\text{ K}$ 左右反应。实验测得 $E_a = 70.91\text{ kJ/mol}$,在室温或稍高温下反应,与实验的温度($353.15\sim373.15\text{ K}$)相互验证。

2.4 反应速率常数计算公式推导

将求出的反应活化能代入式(6)得

$$k_1 = Ae^{-7.091 \times 10^4/(RT)} \tag{8}$$

由式(8)可知,当求出指前因子 A 后,就可以得到反应速率常数随温度的变化式。依据碰撞理论,指前因子的物理意义为碰撞频率因子。在山核桃壳酸解过程中,碰撞频率因子与盐酸浓度有关,因此指前因子为盐酸浓度的函数,两者满足^[11-13]

$$A = A_0 C^n \tag{9}$$

式中 A_0 、 n ——常数
将式(9)两边同时取对数得

$$\ln A = \ln A_0 + n \ln C \tag{10}$$

式(10)表明, $\ln A$ 与 $\ln C$ 呈线性关系,作 $\ln A - \ln C$ 图,则直线斜率为 n ,截距为 $\ln A_0$ 。根据表 2 的数据作线性回归分析,求出直线方程为

$$\ln A = 21.454\,0 - 5.063\,2 \ln C \tag{11}$$

回归系数 $R^2 = 0.900\,8$,在 $\alpha = 0.01$ 置信水平上,满足 $|R| > R_0$ ($R_0 = 0.917$),因此求出的 $A - C$ 关系式可用于 A 的计算。

将式(11)代入式(6)中,可得反应速率常数与反应温度、盐酸浓度的关系式为

$$\ln k_1 = 21.454\,0 - 8.529\,0/T - 5.063\,2 \ln C \tag{12}$$

由式(12)可知,增加反应温度 T 可以提高反应速率 k_1 ,增加盐酸浓度 C 反而降低了反应速率 k_1 。这和实验得到反应速率常数结果分析相吻合。增加盐酸浓度 C 不仅降低了反应速率常数 k_1 ,而且会增加制备过程中酸碱消耗与木糖的分解速率 k_2 ,减小 k_1/k_2 值,同时也加剧了设备腐蚀与废弃物排放量。通过提高反应温度 T 增大 k_1 不会带来上述不利影响。因此,工业上应尽量采用低浓度酸(小于 0.8 mol/L)、高温酸解条件以增大 k_1 。

3 结论

- (1) 在假设山核桃壳解过程为一级连串不可逆均相反应基础上,建立了酸解反应动力学模型。
- (2) 山核桃壳酸解过程中,木糖的生成反应速率常数 k_1 远大于木糖的分解反应速率常数 k_2 ,适当提高反应温度、降低盐酸浓度可提高 k_1/k_2 比值,有利于生成木糖的反应。其最佳酸解制备木糖的工艺因素为:反应温度 363.15 K 、盐酸质量浓度 1.2 mol/L 、反应时间 5 h 。
- (3) 山核桃壳酸解生成木糖的表现反应活化能为 70.91 kJ/mol ,反应速率常数 k_1 与反应温度 T 、盐酸浓度 C 满足 $\ln k_1 = 21.454\,0 - 8.529\,0/T - 5.063\,2 \ln C$ 。

参 考 文 献

- 1 Lavarack B P, Griffin G J, Rodman D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2007, 23(5):367 ~ 380.
- 2 Herrera A, Téllez-Luis S J, Ramírez J A, et al. Production of xylose from sorghum straw using hydrochloric acid [J]. *Journal of Cereal Science*, 2003, 37(3):267 ~ 274.
- 3 石荣铭, 梁莉丽. 常温酸水解法从稻壳中提取木糖的研究[J]. *食品科技*, 2007(12): 212 ~ 214.
Shi Rongming, Liang Lili. Production of xylose from the rice husk in acid hydrolysis in normal temperature [J]. *Food Science and Technology*, 2007(12): 212 ~ 214. (in Chinese)
- 4 杜冬云, 金传明, 余大银. 从玉米芯中提取木糖的试验研究[J]. *湖北师范学院学报:自然科学版*, 1996, 16(3): 104 ~ 106.
Du Dongyun, Jin Chuanming, Yu Daying. A test of the making xylose from corncob [J]. *Journal of Hubei Normal University: Natural Science*, 1996, 16(3): 104 ~ 106. (in Chinese)
- 5 苑雅萍, 赵洪云, 秦香芹, 等. 山核桃壳化学成分的研究[J]. *黑龙江医药*, 2006, 19(1): 33 ~ 34.
Yuan Yaping, Zhao Hongyun, Qin Xiangqin, et al. Study on compositions in the shell of walnut [J]. *Heilongjiang Medicine Journal*, 2006, 19(1): 33 ~ 34. (in Chinese)
- 6 Girisuta B, Janssen L P B M, Heeres H J. Green chemicals: a kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid [J]. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2006, 84(5): 339 ~ 349.
- 7 Miller G L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for the determination of reducing sugars [J]. *Anal. Chem.*, 1959, 31(3): 426 ~ 428.
- 8 Aguilar R, Ramirez J A, Garrote G, et al. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse[J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 55(4): 309 ~ 318.
- 9 王正烈, 周亚平, 李松林, 等. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2002:123 ~ 124.
- 10 刘春晖, 凌敏, 张宏建, 等. 核桃壳苯酚离解活化动力学研究[J]. *生物质化学工程*, 2009, 43(3): 1 ~ 4.
Liu Chunhui, Ling Min, Zhang Hongjian, et al. The study of dissociation and activation of walnut shell with phenol [J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2009, 43(3): 1 ~ 4. (in Chinese)
- 11 Rahman S H A, Choudhury J P, Ahmad A L. Production of xylose from oil palm empty fruit bunch fiber using sulfuric acid [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 30(1): 97 ~ 103.
- 12 Keikhosro K, Shauker K, Mohammad J T. Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30(3):247 ~ 253.
- 13 Shu C Y, Alan B, David R S. Kinetic characterization for dilute sulfuric acid hydrolysis of timber varieties and switchgrass [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(9):3 855 ~ 3 863.