

研究简报

# 椰壳酸水解制备木糖的反应动力学

刘仁成, 姚伯元, 黄广民

(海南大学海南省精细化工重点实验室, 海南 海口 570228)

关键词: 椰壳酸水解; 木糖; 反应动力学

中图分类号: TQ 013

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 11-2810-06

## Kinetics of acid hydrolysis of coconut shell to produce xylose

LIU Rencheng, YAO Boyuan, HUANG Guangmin

(Hainan Provincial Key Laboratory of Fine Chemicals, Hainan University, Haikou 570228, Hainan, China)

**Abstract:** The effects of reaction time, reaction temperature and acid concentration on xylose concentration in coconut shell hydrolysate were investigated. The acid hydrolysis mechanism for coconut shell was discussed. As a homogeneous irreversible series reactions system, first-order reaction rate models for coconut shell acid hydrolysis were established. The activation energy, kinetic coefficient for xylooligosaccharides hydrolysis and kinetic coefficient for xylose decomposition were estimated. According to the rate equations, the favorable acid hydrolysis conditions were predicted, the drawn conclusions can be used to industrial production.

**Key words:** coconut shell acid hydrolysis; xylose; reaction kinetics

### 引 言

木糖具有不增加血糖值、不产生能量、增殖双歧杆菌等独特的生理功能, 广泛应用于医药、食品等行业<sup>[1-2]</sup>。自然界极少有游离态木糖存在, 通常以木聚糖形式存在于植物中, 因此工业上采用水解木聚糖方法生产木糖<sup>[1]</sup>。

椰子是海南特色资源, 椰壳是椰子加工的废弃物, 主要用途是经炭化、活化后制备活性炭<sup>[2-3]</sup>。活性炭的碳骨架主要来源于椰壳中的木质素, 炭化过程产生的挥发分主要来源于椰壳中的纤维素和半纤维素的热解产物。因此, 若能先利用椰壳中的半

纤维素制备出木糖产品, 再用富集木质素的椰壳渣制备活性炭, 不但可提高活性炭收率, 而且可提高椰壳综合利用价值。本课题组开展了椰壳酸水解制备木糖, 椰壳渣(分离糖液后得到的固体残渣)制备高性能活性炭的研究<sup>[2-3]</sup>。目前尚无对椰壳酸水解制备木糖的反应动力学研究报道。本文研究了椰壳酸水解制备木糖的反应历程, 建立了酸水解反应的动力学模型, 确定了反应速率常数与反应活化能, 建立了反应速率与酸浓度和反应温度的关系式, 分析了提高反应速率与降低木糖分解速率的酸水解条件, 为椰壳制备木糖的工业化生产提供理论参考。

2007-02-26 收到初稿, 2007-05-28 收到修改稿。

联系人: 姚伯元。第一作者: 刘仁成 (1982-), 男, 硕士。

基金项目: 科技部重大基础研究前期研究专项 (2003CCA03600)。

Received date: 2007-02-26.

Corresponding author: Prof. YAO Boyuan. E-mail: yby@hainu.edu.cn

Foundation item: supported by the Fundamental Prophase Research Item of the Ministry of Science and Technology of China (2003CCA03600).



出木糖浓度与反应时间的关系式<sup>[9]</sup>

$$B = \frac{k_1 X_{a_0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5)$$

式中  $B$  为水解液中木糖浓度,  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $X_{a_0}$  为木聚糖全部转化为木糖时水解液中木糖浓度,  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $k_1$ 、 $k_2$  分别为木糖生成与分解的反应速率常数,  $\text{h}^{-1}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{h}$ 。木糖浓度  $X_{a_0}$  可由式 (6) 计算

$$X_{a_0} = [X_a (1 - M) \times 150 \times 10] / (132 \times L) \quad (6)$$

式中  $X_a$  为干基椰壳中木聚糖含量;  $M$  为椰壳中水分含量;  $L$  为水解反应液固比; 150 为木糖分子量, 132 为木聚糖单体分子量。将  $X_a = 21.2\%$  (表 2),  $M = 10.30\%$  (表 1),  $L = 4$  代入式 (6), 求出  $X_{a_0}$  为  $53.88 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

将  $X_{a_0} = 53.88 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  代入式 (5) 得到椰壳水解液中木糖浓度 ( $B$ ) 随反应时间 ( $t$ ) 变化的数学表达式为

$$B = \frac{53.88 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (7)$$

## 4 结果与讨论

### 4.1 反应温度、时间和酸浓度对椰壳酸水解的影响

不同温度及酸浓度 ( $C$ ) 条件下, 椰壳水解液中木糖浓度率随反应时间的变化见图 1~图 3。

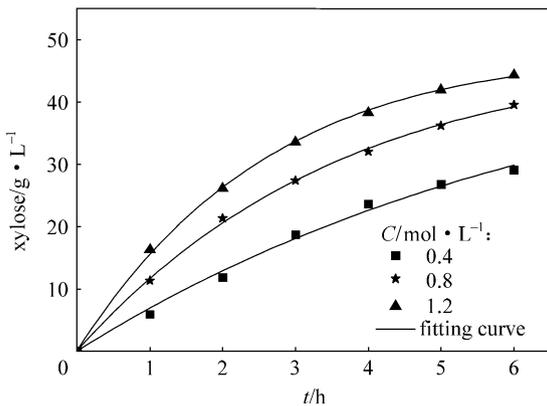


图 1 椰壳在 80℃ 下的酸水解

Fig. 1 Acid hydrolysis of coconut shell at 80℃

由图 1 可知, 在 80℃ 与同一酸浓度条件下, 水解液中木糖浓度随时间的延长而增大, 6 h 时达到最大值。在相同时间条件下, 木糖浓度随酸浓度增加而增加。

由图 2 可知, 在 90℃ 条件下, 当酸浓度分别为 0.4、0.8  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 水解液中木糖浓度随反应时间延长而增大, 6 h 时达到最大值。而当酸浓度为 1.2  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 水解液中木糖浓度在水解

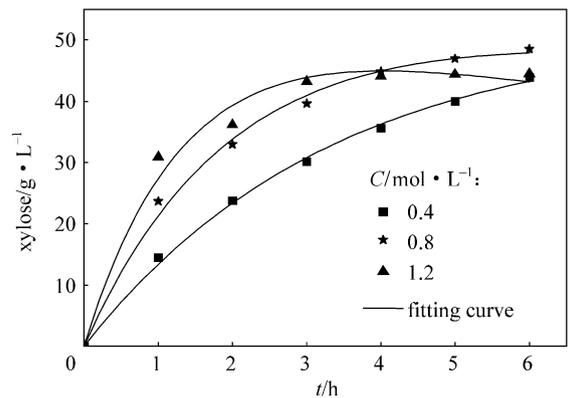


图 2 椰壳在 90℃ 下的酸水解

Fig. 2 Acid hydrolysis of coconut shell at 90℃

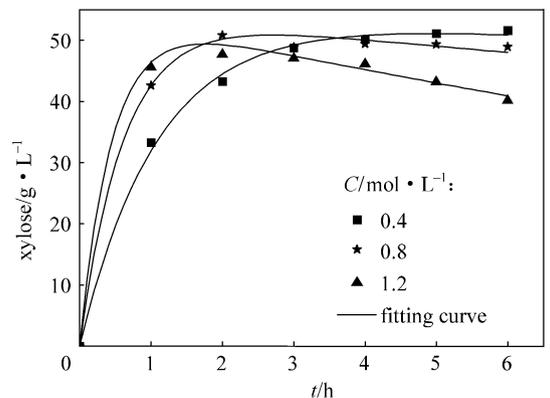


图 3 椰壳在 100℃ 下的酸水解

Fig. 3 Acid hydrolysis of coconut shell at 100℃

时间为 4 h 达到最大值, 而后随反应时间延长略有下降。

由图 3 可知, 在 100℃ 条件下, 酸浓度为 0.4  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 水解液中木糖浓度随时间延长而增加, 6 h 时达到最大值。当酸浓度分别为 0.8、1.2  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 木糖浓度均随反应时间延长先增加然后下降, 下降的幅度随酸浓度增大而增大。

### 4.2 反应速率常数计算

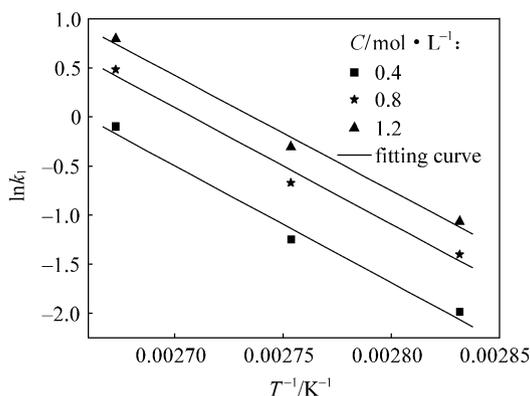
将式 (7) 设置为 Origin 软件非线性曲线拟合功能中的自定义函数, 对实验结果进行非线性回归分析, 做出拟合曲线见图 1~图 3, 求出的反应速率常数  $k_1$ 、 $k_2$  见表 3。

由表 3 可以看出,  $k_1$  越大、 $k_2$  越小, 则木聚糖全部降解为木糖所需时间越短, 水解过程木糖分解的数量越少, 对用椰壳酸水解制备木糖有利, 因此  $k_1/k_2$  比值可反映水解条件的优劣。从表 3 中可以看出,  $k_1/k_2$  比值随温度升高和酸浓度的降低而增大。因此, 温度较高而酸浓度较低的酸水解条件可提高  $k_1/k_2$  比值, 有利于椰壳制备木糖的工业化

表 3 反应速率常数计算结果

Table 3 Results of  $k_1$  and  $k_2$ 

$T/^\circ\text{C}$	$C/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$k_1/\text{h}^{-1}$	$k_2/\text{h}^{-1}$	$k_1/k_2$	$R^2$
80	0.4	0.1374	0.0040	34.35	0.99
80	0.8	0.2461	0.0158	15.58	0.99
80	1.2	0.3438	0.0165	20.84	0.99
90	0.4	0.2869	0.0061	47.03	0.99
90	0.8	0.5098	0.0162	31.47	0.99
90	1.2	0.7364	0.0449	16.40	0.98
100	0.4	0.9077	0.0109	83.28	0.99
100	0.8	1.6196	0.0215	75.33	0.98
100	1.2	2.2123	0.0508	43.55	0.99

图 4  $1/T$  与  $\ln k_1$  关系图Fig. 4 Relation between  $1/T$  and  $\ln k_1$ 

生产。整个水解过程中，木糖生成速率远高于分解速率，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 3 可知，在  $\alpha=0.01$  置信水平上，所有回归系数均满足  $R>R^0$  ( $R^0=0.834$ ，为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做出的拟合曲线与式 (7) 相关性显著。从图 1~图 3 中也可以看出拟合曲线与实验结果吻合，表明本文所做的假设和建立的简化模型合理，在此基础上建立的水解过程数学模型能反映水解过程，预测实验结果。

### 4.3 反应活化能的计算

Arrhenius 方程建立了反应速率常数、反应温度和反应活化能的关系，其微分式为<sup>[9]</sup>

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (8)$$

式中  $k$  为反应速率常数； $A$  为指前因子； $E_a$  为 Arrhenius 活化能， $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $R$  为气体常数， $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ； $T$  为温度， $\text{K}$ 。式 (8) 也是 Arrhenius 活化能的定义式，其不定积分式<sup>[9]</sup>为

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (9)$$

或

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

由式 (9) 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  $\ln A$ 。

相同酸浓度下的  $\ln k_1$  对  $1/T$  作图，结果见图 4。不同酸浓度下的  $\ln k_1$  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，求出不同酸浓度下的表观反应活化能  $E_a$  与  $\ln A$ ，结果见表 4。在  $\alpha=0.01$  置信水平上，所有回归系数均满足  $|R|>R^0$  ( $R^0=0.959$ )，因此各酸浓度下  $\ln k_1$

表 4 反应活化能计算结果

Table 4 Results of  $E_a$ 

$C/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln A$	$R$
0.4	98.9	31.63	-0.993
0.8	98.7	32.14	-0.992
1.2	97.5	32.08	-0.996

与  $1/T$  的线性关系均显著。

由 Arrhenius 方程的表达式 (8) 可知，活化能与酸浓度无关，不随酸浓度变化而变化。但通过回归分析求出的不同酸浓度下的反应活化能略有差异，且随酸浓度增加而略有下降。一种可能是由实验误差引起，另一种可能是由模型误差引起。本文在建立椰壳酸水解制备木糖的反应动力学模型时，假设水解反应为一级连串反应，即水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低温的条件下不一定分解，木糖的分解也不一定完全符合一级反应。因此，不同的水解条件下用同一个模型计算出来的结果略有不同。通过实验求出的不同酸浓度下的反应活化能相差很小，因此可以取其平均值 ( $98.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )，为椰壳酸水解制备木糖的反应活化能。

### 4.4 反应速率常数计算公式推导

将求出的反应活化能代入式 (9) 得

$$k_1 = Ae^{-9.84\times 10^4/RT} \quad (10)$$

由式 (10) 可知，求出指前因子  $A$  后可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。在椰壳酸水解过程中，碰撞频率因子与酸浓度有关，因此指前因子为酸浓度的函数，两者关系满足式 (11)<sup>[7]</sup>

$$A = A_0 C^n \quad (11)$$

式中  $A_0$  与  $n$  为常数。将式 (11) 两边同时取对

数得

$$\ln A = \ln A_0 + n \ln C \quad (12)$$

式 (12) 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 4 中的数据作线性回归分析, 求出直线方程为

$$\ln A = 32.09 + 0.4448 \ln C \quad (13)$$

回归系数  $R=0.886$ , 在  $\alpha=0.01$  置信水平上, 不满足  $R > R^0 = 0.959$ , 因此求出的  $A-C$  关系式不能用于  $A$  的计算。

在一定温度条件下, 反应速率常数  $k_1$  与酸浓度之间满足式 (14)<sup>[6-8]</sup>

$$k_1 = k_0 C^n \quad (14)$$

式中  $k_0$  为与温度有关的函数。等式两边取对数, 可将式 (14) 化为线性方程式 (15)

$$\ln k_1 = \ln k_0 + n \ln C \quad (15)$$

对  $\ln k_1 - \ln C$  作图, 所得直线斜率为  $n$ , 截距为  $\ln k_0$ 。用相同温度下的  $\ln k_1$  对  $\ln C$  作图 (图 5)。对不同温度下的实验数据作线性回归分析, 求出的  $k_0$  与  $n$  见表 5。在  $\alpha=0.01$  置信水平上, 所有回归系数均满足  $R > R^0$  ( $R^0 = 0.959$ ), 因此各温度下  $\ln k_1$  与  $\ln C$  的线性关系均显著。

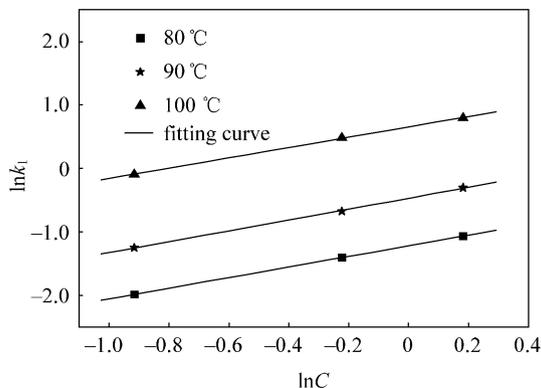


图 5  $\ln C$  与  $\ln k_1$  关系图

Fig. 5 Relation between  $\ln C$  and  $\ln k_1$

表 5  $n$  及  $\ln k_0$  计算结果  
Table 5 Results of  $n$  and  $\ln k_0$

$T/K$	$n$	$\ln k_0$	$R$
353	0.8354	-1.2181	0.999
363	0.8549	-0.4700	0.999
373	0.8135	0.6527	0.999

取不同温度下的  $n$  平均值 0.8346 代入式 (15) 中, 得到

$$\ln k_1 = \ln k_0 + 0.8346 \ln C \quad (16)$$

将式 (16) 代入式 (9) 得

$$\ln k_0 + 0.8346 \ln C = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (17)$$

将式 (17) 移项得

$$\ln k_0 = -\frac{E_a}{RT} + \ln A - 0.8346 \ln C \quad (18)$$

式 (18) 表明,  $\ln k_0$  与  $1/T$  呈线性关系, 作  $\ln k_0 - 1/T$  图, 所得直线斜率为  $-E_a/R$ , 截距为  $(\ln A - 0.8346 \ln C)$ 。以  $\ln k_0$  对  $1/T$  作图 (图 6), 作线性回归分析, 求出直线斜率为  $-11774.65$ , 截距为 32.08。回归系数  $R=-0.994$ , 在  $\alpha=0.01$  置信水平上, 回归系数满足  $|R| > R^0$  ( $R^0 = 0.959$ ), 因此  $\ln k_0$  与  $1/T$  线性关系显著。

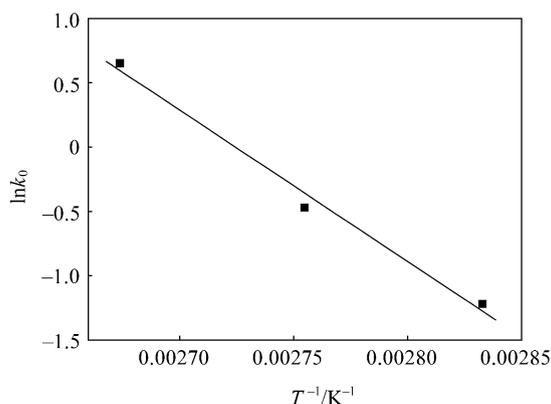


图 6  $\ln k_0$  与  $1/T$  关系图

Fig. 6 Relation between  $1/T$  and  $\ln k_0$

将所求直线的斜率与截距作相应换算, 求出  $E_a$  为  $97.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与由 Arrhenius 方程求出的  $E_a$  值接近, 求出指前因子  $A$  为

$$\ln A = 32.08 + 0.8346 \ln C$$

$$\text{或} \quad A = A_0 C^{0.8346} \quad (19)$$

式中  $A_0$  为常数  $e^{32.08}$ 。

将式 (19) 代入式 (10) 得

$$k_1 = A_0 C^{0.8346} e^{-9.84 \times 10^4 / RT} \quad (20)$$

由式 (20) 可知, 增大  $C$  和  $T$  都可以增大  $k_1$ 。当  $C$  增大 10% 时,  $k_1$  增大 0.08 倍; 当  $T$  为 300 K 时,  $T$  增大 10%,  $k_1$  就增大 38.3 倍。显然提高反应温度比增加酸浓度对提高  $k_1$  更有效。用增加酸浓度方法提高  $k_1$ , 不但会增加制备过程酸碱消耗与后续脱盐工序负担及木糖分离难度, 增大木糖分解速率  $k_2$ , 不利于提高  $k_1/k_2$  比值, 也加重了设备腐蚀与废物排放量。通过提高反应温度增大  $k_1$  不会带来上述不利影响。因此, 工业上应尽量采用低酸、高温酸水解条件增大  $k_1$ 。

## 5 结 论

(1) 本文在假设椰壳酸水解过程为一级连串不可逆均相反应基础上, 建立了水解反应动力学模型, 能真实反映酸水解过程, 预测实验结果。

(2) 椰壳酸水解过程中, 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  $k_2$ 。在椰壳酸水解反应过程中, 适当提高反应温度, 降低酸浓度可提高  $k_1/k_2$  比值, 有利于生成木糖的反应。

(3) 椰壳酸水解生成木糖的表观反应活化能为  $98.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 反应速率常数  $k_1$  与温度  $T$  和酸浓度  $C$  的关系满足式 (20), 其规律可供工业化生产借鉴。

## References

- [1] Zhang Litian (张力田). Carbohydrate Chemistry (碳水化合物化学). Beijing, Light Industry Press, 1988
- [2] Liu Rencheng (刘仁成), Huang Guangmin (黄广民), Yao Boyuan (姚伯元), Dou Zhifeng (窦智峰). Preparation of xylose from coconut by normal pressure acid hydrolysis. *Food Science* (食品科学), 2006, **27** (12): 263-266
- [3] Yao Boyuan (姚伯元), Huang Guangmin (黄广民), Dou Zhifeng (窦智峰), Lin Baiyun (林白云). Demineralization of Hainan coconut shell and its residue for preparing high surface area activated carbon. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (6): 1458-1463
- [4] Gil Garrote, Herminia Dominguez, Juan Carlos Parajo. Generation of xylose solutions from Eucalyptus globulus wood by autohydrolysis-posthydrolysis processes: posthydrolysis kinetics. *Bioresource Technology*, 2001, **79**: 155-164
- [5] Lavarack B P, Grimb G J, Rodman D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass and Bioenergy*, 2002, **23**: 367-380
- [6] Téllez-Luisa S J, Ramírez J A, Vázquez M. Mathematical modelling of hemicellulosic sugar production from sorghum straw. *Journal of Food Engineering*, 2002, **53** (2): 285-291
- [7] Rahman S H A, Choudhury J P, Ahmad A L. Production of xylose from oil palm empty fruit bunch fiber using sulfuric acid. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, **30** (1): 97-103
- [8] Aguilar R, Ramírez J A, Garrote G, Vázquez M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering*, 2002, **55** (4): 309-318
- [9] Wang Zhenglie (王正烈), Zhou Yaping (周亚平), Li Songlin (李松林), Liu Junji (刘俊吉). Physical Chemistry (物理化学). Beijing: Higher Education Press, 2002
- [10] Qi Wei (齐威), He Zhimin (何志敏), He Mingxia (何明霞). Mechanism and kinetic model of enzymatic hydrolysis of protein. *Journal of Tianjin University* (天津大学学报), 2005, **38** (9): 768-775
- [11] Sueli Rodrigues, Gustavo A S Pinto. Ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut shell powder. *Journal of Food Engineering*, 2007, **80**: 869-872
- [12] Zhou Xiaoying (周晓颖), Tang Zhigang (汤志刚), Ding Li (丁立), Zhou Rongqi (周荣琪). Esterification kinetic of acetic acid with cation exchange resin as catalyst. *J. Tsinghua Univ. : Science and Technology* (清华大学学报: 自然科学版), 2002, **42** (5): 627-633
- [13] Xu Liang (许亮), Zhou Rongqing (周荣清), Shi Bi (石碧). Hydrolysis dynamics of calf collagen components by pepsin. *Leather Science and Engineering* (皮革科学与工程), 2006, **16** (1): 29-32
- [14] Gil Garrote, Herminia Dominguez, Juan Carlos Parajo. Kinetic modeling of corncob autohydrolysis. *Process Biochemistry*, 2001, **36**: 571-578
- [15] Liu Lin (刘琳), Ye Feng (叶峰), Ou Zhimin (欧志敏). Mechanism and kinetic analysis of enzymatic limited hydrolysis of soy protein isolate. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2002, **53** (2): 199-202