

芒草化学成分及热解性能研究

张艳红¹, 张柯¹, 王志花¹, 刁英², 周发松², 胡中立², 靳素荣^{1*}

¹武汉理工大学理学院化学系, 武汉 430070; ²武汉大学生命科学学院, 武汉 430072

摘要:以芒草的 10 个新品系为研究对象, 对其纤维素、半纤维素、木质素的含量进行了分析。结果表明, 纤维素、半纤维素和木质素含量在不同品系间的差异均达到了极显著水平。采用 TGA 研究了芒草的热解过程、通过反应动力学计算比较了各样品表观活化能, 结果显示, 不同品系芒草的热解活化能具有明显的差异, 奇岗、南荻、W819、南荻四倍体具有较高的活化能。从这些品系的能源用途品质性状表现看, 它们可能分别适用于不同的转化途径和利用方式。

关键词:芒草; 纤维素; 半纤维素; 木质素; 热重分析

中图分类号: R284.2; TK6

文献标识码: A

Chemical Composition and Thermogravimetric Analysis of Miscanthus

ZHANG Yan-hong¹, ZHANG Ke¹, WANG Zhi-hua¹, DIAO Ying², ZHOU Fa-song², HU Zhong-li², JIN Su-rong^{1*}

¹School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; ²College of Life Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

Abstract: A total of ten accessions of *Miscanthus* were selected to analyze the content of chemical composition of lignocellulosic biomass including cellulose, hemicellulose and lignin. The results showed that the difference were significant ($F > F_{0.01}$) among the ten samples in content of cellulose, hemicellulose and lignin. On the other hand, the pyrolysis process was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and apparent activation energies were compared by chemical kinetics among ten *Miscanthus* accessions. The results showed pyrolysis energies were obviously different among the different accessions. The four accessions, *Miscanthus x giganteus*, *Miscanthus lutarioriparius*, W819 and *Miscanthus lutarioriparius* (tetraploid), showed higher activation energy. According to energy use related quality characters, these accessions can be applied to different ways of conversion and utilization.

Key words: *Miscanthus*; cellulose; hemicellulose; lignin; thermogravimetric analysis

芒草 (*Miscanthus*) 是各种芒属植物的总称, 属禾本科多年生高大草本植物, 多分布于热带至亚洲东南部, 是木质纤维素类能源植物。这类植物生长适应性强、产量高、纤维品质好, 且其生长时从空气中吸收的 CO₂ 与其燃烧释放的 CO₂ 是等量的, 不会因燃烧增加大气中 CO₂ 总量而导致温室效应。同时因其水分含量低, 保存和运输非常方便, 可直接燃烧发电、通过发酵生产纤维乙醇, 也可以对芒草进行粉碎、压缩制成固体燃料、在高温下热解产生液体燃料和化学制品或气化为 CO、H₂ 等气体燃料, 被认为是最有应用前景的生物质能源^[1-3], 近年来受到广泛关注。

研究表明, 生物质能源植物中主要化学成分为

木质纤维素、灰分和水分。天然木质纤维素由纤维素、半纤维素和木质素组成, 三者的分子交织在一起, 其相对含量的高低直接影响热化学性质和乙醇的转化率, 灰分和水分含量则影响其燃烧性能^[4,5], 由此可见, 芒属植物化学成分与能源的有效利用密切相关。鉴于此, 本研究对本课题组筛选、或经杂交选育的 10 个芒草新品系, 测定了纤维素、半纤维素、木质素、灰分及水分等化学成分的含量, 研究其热解性能, 为芒属植物的遗传育种及能源开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

供试材料为本课题组筛选、或经杂交选育的 10 个芒草新品系, 种植于湖北光芒能源植物有限公司芒属植物种质资源圃, 成熟期收取茎秆, 包括芒(取样 8 株)、芒杂(取样 5 株)、湖南南荻(取样 3 株)、

湖北南荻(取样4株)、奇岗(取样5株)、奇岗六倍体(取样2株)、荻四倍体(取样2株)、南荻四倍体(取样3株)、GMG121(取样7株)、W819(取样4株),10个品系共取43株(份)材料。

所用试剂,包括十二烷基硫酸钠、十六烷三甲基溴化铵、乙二胺四乙酸钠、四硼酸钠、浓硫酸、无水磷酸二氢钠、无水亚硫酸钠、十氢化萘等,均为分析纯。

F-6纤维测定仪, R. Espinar, S. L. 公司; 电子天平(精度0.1 mg), 上海精密科学仪器有限公司; GX-9070MBE 数显鼓风干燥箱, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂; 高速万能粉碎机, 北京科伟永兴仪器有限公司; SX12-1 马弗炉, 河北省黄骅市综合电器厂; 采用SDTQ600型微分热分析仪。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

芒草秸秆于65℃干燥至恒重,然后用粉碎机粉碎,再过40目分样筛。

1.2.2 芒草纤维素类成分的测定

准确称取1g芒草粉末,参考文献^[6,7]的方法,先采用F-6纤维测定仪分别测定中性洗涤纤维(NDF)、酸性洗涤纤维(ADF)成分的含量,从而得出半纤维素的含量;再对纤维素的含量进行测定,最后通过马弗炉高温灼烧,坩埚中剩余的物质即为灰分。其中各成分含量的计算公式如下:

$$w(NDF) = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100$$

$$w(ADF) = \frac{m_3 - m_1}{m} \times 100$$

$$w(ADL) = \frac{m_4 - m_5}{m} \times 100$$

$$w(AIA) = \frac{m_5 - m_1}{m} \times 100$$

$$w(HC) = w(NDF) - w(ADF)$$

$$w(C) = w(ADF) - w(ADL) - w(AIA)$$

式中: $w(NDF)$ —试样的中性洗涤纤维含量(%); $w(ADF)$ —试样的酸性洗涤纤维含量(%); $w(ADL)$ —试样的酸性洗涤木质素含量(%); $w(AIA)$ —试样的酸不溶灰分含量(%); $w(HC)$ —试样的半纤维素含量(%); $w(C)$ —试样的纤维素含量(%); m —称取样品量(g); m_1 —坩埚质量(g); m_2 —坩埚+NDF质量(g); m_3 —坩埚+ADF质量(g); m_4 —72%硫酸消化后坩埚+残渣质量(g); m_5 —灰化后坩埚+残渣质量(g)。

1.2.3 热重分析实验条件

热重分析实验于SDTQ600型微分热分析仪上进行。每次实验取约9mg样品置于陶瓷坩埚中,20 mL/min高纯氮气流,采用如下升温程序:以10℃/min的速率由25℃升温至105℃,并将其于105℃恒温10min;继续以10℃/min的速率由105℃升温至905℃,并将其于905℃恒温10min。

1.3 统计分析

采用统计学的相关方法以及应用SPSS软件,对不同芒草间各成分的含量计算平均数并进行方差分析^[8,9]。

2 结果与分析

2.1 芒草化学成分的含量

对10个新品系芒草的化学成分含量进行了比较(表1)。结果表明,荻四倍体中纤维素含量最高,芒中纤维素含量最低;芒杂中半纤维素含量最高,南荻四倍体半纤维素含量最低;南荻四倍体木质素含量最高,芒杂木质素含量最低;W819中酸不溶灰分含量最高,芒杂中酸不溶灰分含量最低。10个品系芒草间纤维素、半纤维素、木质素的含量极差分别为:5.68、5.21、5.05。

表1 芒草各品系中化合物的含量(%)

Table 1 The content of compounds for different species of Miscanthus (%)

品系 Species	半纤维素 Hemicellulose	纤维素 Cellulose	木质素 Lignin	灰分 Ash
荻四倍体 <i>Miscanthus sacchariflorus</i> (tetraploid)	39.05	42.88	10.25	0.0800
奇岗 <i>Miscanthus x giganteus</i>	38.54	41.79	9.153	0.2729
GMG121	37.61	41.27	10.89	0.2403
奇岗六倍体 <i>Miscanthus x giganteus</i> (hexaploid)	36.12	40.38	11.39	0.1417
南荻四倍体 <i>Miscanthus lutarioriparius</i> (tetraploid)	34.11	39.99	12.42	0.6331
湖北南荻 <i>Miscanthus lutarioriparius</i> of Hubei	34.12	39.14	11.89	0.6054

W819	35.14	38.94	10.54	0.6853
芒草 <i>Miscanthus sinensis hybridization</i>	39.32	38.85	7.365	0.0678
湖南南荻 <i>Miscanthus lutarioriparius</i> of Hunan	34.79	38.65	10.94	0.6583
芒 <i>Miscanthus sinensis</i>	37.96	37.20	8.314	0.1231

2.2 芒草化学成分含量的显著性分析

对 10 个新品系芒草茎秆中三素(纤维素、半纤维素和木质素简称三素)成分的差异进行方差分析

(表 2),结果表明,三素含量在不同类型间的差异均达到了极显著水平。

表 2 芒草各品系中化学成分的方差分析

Table 2 Analysis of variance for lignocellulose composition in different species of *Miscanthus*

植物材料 Plant materials	差异源 Difference between source	SS	df	MS	F	F _{0.05}	F _{0.01}	显著性 Significance
纤维素 Cellulose	组间 Inter - group	107.9	9	11.99	4.34	2.18	3.01	极显著 Significant difference
	组内 Intra - group	91.11	33	2.761				
半纤维素 Hemicellulose	组间 Inter - group	135.7	9	15.08	6.30	2.18	3.01	极显著 Significant difference
	组内 Intra - group	79.01	33	2.394				
木质素 Lignin	组间 Inter - group	101.5	9	11.28	5.89	2.18	3.01	极显著 Significant difference
	组内 Intra - group	63.18	33	1.915				

2.3 热解过程分析

为研究芒草的热解性能,对所选 10 个新品系的芒草分别进行热重分析,结果显示,其热解过程相似。热重曲线(TG)和微分曲线(DTG)如图 1 所示。

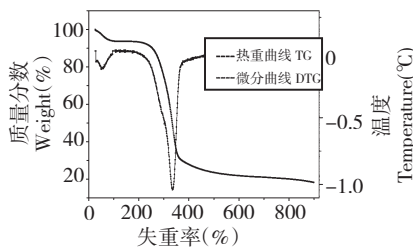


图 1 GMG121 的热重和微分曲线

Fig. 1 The thermogravimetric and differential thermogravimetric curve of GMG121

由图 1 可以看出,芒草的热解过程分为失水、快速失重和缓慢失重三个阶段。第 1 阶段从室温到 100 °C 左右,DTG 曲线在 70 °C 左右出现一个明显的失重峰,此时纤维素等有机组分还没有发生热解,失重峰的出现是由于水分的大量蒸发引起,TG 曲线出现较小失重,当温度高于 100 °C 时,TG 和 DTG 曲线均趋于平坦;第 2 阶段在 230 ~ 450 °C 范围内,该阶段是热解过程的主要阶段,此阶段试样中的纤维素、半纤维素、木质素吸收了大量的热量发生化学反应并析出挥发份,失重率高达 65% 以上,DTG 曲线出

现较大失重峰,该热解峰主要是由木质纤维素热解产生^[10]。第三个阶段在 450 °C 以后,挥发份析出结束,DTG 曲线恢复平稳,试样缓慢失重,此阶段为生物质碳化阶段。木质类生物物质的热解过程与其组成及结构(即纤维素、半纤维素和木质素组成和性质)有关,半纤维素由不同的糖单元聚合而成,分子链较短且带有支链,为无定形结构,比纤维素容易发生反应,热解主要发生在 200 ~ 300 °C 范围内;纤维素(C₆H₁₀O₅)_n是由葡萄糖分子聚合而成的直链聚合物,是较稳定的晶体状物质,不易水解,热解主要发生在 300 ~ 400 °C 范围内;木质素是由相同的或类似的结构单元重复连接而成的具有网状结构的无定形芳香族聚合物,热解范围较宽,在约 210 °C 的低温下开始热解,以相对较低的速率一直到 900 °C 时热解结束^[11,12]。

2.4 热重反应动力学分析

通常动力学分析是对失重最为剧烈的热解过程主反应区进行的。参考文献^[12,13]的方法,由于生物质热解产生的气体能及时排出,可以忽略反应温度对活化能的影响,并假设其符合简单动力学方程,可认为发生的是一次热解反应。根据 Arrhenius 方程,当反应为一级反应时,可以得到:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\varphi} \exp(-E/RT)(1 - \alpha)$$

对其进行 Ozawa-Doyle 积分方法便可得到如下近似方程:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) + 1.05 \frac{E}{RT} = \ln \frac{AE}{R\varphi} - 5.33$$

式中: α 为失重率, %; φ 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; A 为频率因子, min^{-1} ; R 为气体常数, $8.314\text{J}/(\text{k} \cdot \text{mol})$; T 为加热温度, $^{\circ}\text{C}$; E 为活化能, KJ/mol 。由上式可以看出 $\ln(-\ln(1-\alpha))$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 用 $\ln(-\ln(1-\alpha))$ 对 $1/T$ 在失重最剧烈的阶段作图, 可计算反应活化能 E 和频率因子 A 。

根据以上分析计算出各芒草品系的活化能 E , 结果如表 3 所示。在相同条件下, 不同品系芒草的活化能数值相差不大, 活化能数值在 $66 \sim 79 \text{KJ}/\text{mol}$ 范围内, 其活化能顺序为: 奇岗 ($78.54 \text{KJ}/\text{mol}$) > GMG121 ($75.96 \text{KJ}/\text{mol}$) > 湖南南荻 ($73.55 \text{KJ}/\text{mol}$) > W819 ($71.51 \text{KJ}/\text{mol}$) > 南荻四倍体 ($70.74 \text{KJ}/\text{mol}$) > 荻四倍体 ($69.43 \text{KJ}/\text{mol}$) > 奇岗六倍体 ($69.42 \text{KJ}/\text{mol}$) > 湖北南荻 ($67.44 \text{KJ}/\text{mol}$) > 芒 ($67.18 \text{KJ}/\text{mol}$) > 芒杂 ($66.88 \text{KJ}/\text{mol}$)。

表 3 芒草各品系的活化能

Table 3 The energy of different species of Miscanthus

品种 Species	能量 Energy (KJ/mol)
荻四倍体 <i>Miscanthus sacchariflorus</i> (tetraploid)	69.43
奇岗 <i>Miscanthus x giganteus</i>	78.54
GMG121	75.96
奇岗六倍体 <i>Miscanthus x giganteus</i> (hexaploid)	69.42
南荻四倍体 <i>Miscanthus lutarioriparius</i> (tetraploid)	70.74
湖北南荻 <i>Miscanthus lutarioriparius</i> of Hubei	67.44
W819	71.51
芒杂 <i>Miscanthus sinensis hybridization</i>	66.88
湖南南荻 <i>Miscanthus lutarioriparius</i> of Hunan	73.55
芒 <i>Miscanthus sinensis</i>	67.18

3 结论

本研究以本课题组筛选、或经杂交选育的 10 个芒草新品系为对象, 对其主要成分的含量进行了测定, 并研究了它们的热解性能, 得到如下结论:

3.1 上述不同品系芒草的主要组分(纤维素、半纤维素、木质素)含量具有显著性差异, 它们可能适用于不同的转化途径和利用方式, 因为对于能源草的不同转化途径和利用方式, 品质评价指标是有所不同的, 例如, 高木质素的品种可用于直燃, 低木质素

的品种可用于转化乙醇, 高纤维素、高糖分的品种可用于发酵产气。而在实际的生物质能源转化中, 无论转化为乙醇、燃气还是直燃, 灰分都是越少越好^[14,15]。上述研究品系, 都是较好的能源植物。其中, 荻四倍体的纤维素含量最高, 为 42.88%, 奇岗次之, 为 41.79%, 两者木质素含量相对较低, 较适合用于发酵产气、转化乙醇^[14]; 南荻四倍体木质素含量最高, 为 12.42%, 南荻次之, 较适合直燃; 同时, 它们也可用于园林绿化、造纸及饲草等生态环保农业工业领域^[1]。

3.2 热分析结果表明不同品系样品的热解过程由脱水、剧烈失重和缓慢失重三个阶段组成。动力学参数反映了不同品系样品的热解难易程度, 奇岗和 GMG121 具有较高的活化能, 说明热解进行较为困难; 而芒杂的活化能最小, 与奇岗和 GMG121 相比热解过程较易进行。

致谢: 感谢北京农林科学院武菊英研究员和江苏省中国科学院植物研究所草业研究中心宗俊勤助理研究员提供奇岗资源材料。

参考文献

- 1 Diao Y(刁英), Yu ZP(余作平), Hu ZL(胡中立). Research advances on *Miscanthus anderss. Mod Agric Sci Technol* (现代农业科技), 2011, 2:265-268.
- 2 Liang XZ(梁绪振), Chen TX(陈太祥), Bai SQ(白史且), et al. Study on development of *Miscanthus* germplasm resources. *Pratacul Anim Husband* (草业与畜牧), 2010, 10:1-5.
- 3 Liu L(刘亮), Zhu M(朱明), Zhu TP(朱太平). Exploitation and utilization of *Miscanthus & Triarrhena*. *J Nat Res* (自然资源学报), 2001, 16:562-563.
- 4 Zeng HY(曾汉元), Song R(宋荣), Wu LH(吴林华). Determination of cellulose and lignin contents in five species of high grass. *J Anhui Agric Sci* (安徽农业科学), 2011, 39: 11660, 11774.
- 5 Yuan ZH(袁振宏), Wu CZ(吴创之), Ma LL(马隆龙), et al. *Biomass Energy Utilization Principle and Technology* (生物质能利用原理与技术). Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2005. 46.
- 6 Guo XY(郭小义), Dai YH(戴云辉), Guo ZM(郭紫明), et al. Determination of cellulose in tobacco by cellulose tester. *Tobacco Sci Technol* (烟草科技), 2009, 1:43-46.
- 7 Zhang LY(张丽英). *Feed and Feed Quality Detection Technology* (饲料分析及饲料质量检测技术, 第 3 版). Beijing: Beijing Agricultural University Press, 2007. 10.