

王紫燕, 汤建国, 毛娟芳, 等. 14 种凉味剂的热解动力学分析研究[J]. 中国烟草学报, 2021, 27(5). WANG Ziyan, TANG Jianguo, MAO Juanfang, et al. Study on pyrolysis kinetics of 14 kinds of cooling agents [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2021, 27(5). doi: 10.16472/j.chinatobacco.2020.193

14 种凉味剂的热解动力学分析研究

王紫燕^{1,2}, 汤建国¹, 毛娟芳¹, 袁大林¹, 郑绪东¹, 雷萍¹,

李志强¹, 任达兵², 易伦朝², 韩敬美^{1*}

1 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 昆明市五华区红锦路367号 650231;

2 昆明理工大学, 昆明市呈贡区景明南路727号 650500

摘要: 采用非等温热重法和两种动力学拟合方法(KAS法和Coats-Redfern法)对14种凉味剂进行了热解动力学分析。结果表明:(1)采用KAS拟合法估算的14种凉味剂的活化能变化范围为48.08~86.26 kJ/mol,且活化能随着转化率的增大而增大;(2)采用Coats-Redfern法求解了14种凉味剂的热解动力学参数(活化能和指前因子),其中异薄荷酮、薄荷素油、异胡薄荷醇、椒样薄荷油的活化能为15.51~43.37 kJ/mol,DL-薄荷醇、WS-23、L-薄荷酮、乙酸薄荷酯、乳酸薄荷酯、WS-3、薄荷酮甘油缩酮、琥珀酸单薄荷酯活化能为47.69~76.18 kJ/mol,WS-5、WS-12活化能为85.52~92.36 kJ/mol。

关键词: 凉味剂;薄荷醇;热解;动力学分析

凉味剂是烟草行业的一类重要添加剂,其热释放特性对卷烟制品,特别是对加热卷烟制品吸食品质具有决定性的影响^[1]。凉味剂的释放速率由其热力学特性(挥发性)和动力学特性(抽吸时主流烟气的传质阻力)两个因素决定。由于各种凉味剂挥发性和抗传质阻力不同,其在卷烟加热过程中的热解反应不同^[2],明确其热稳定性对后续的应用研究至关重要。热解动力学是研究物质热化学转化机理的重要方法^[3],热解动力学参数会影响反应物的选择及反应过程的操作条件^[4],因此,样品热解动力学分析有助于设计和控制样品热分解过程^[5]。在热解动力学计算过程中,非模型法和模型法相结合可以弥补两种方法单独使用时的不足,得到样品的动力学三参数^[6-7]。

目前,热解动力学已广泛应用于烟草材料^[8]、添加剂^[9]和卷烟纸^[10]的热裂解行为研究,但鲜见对凉味剂的热解行为研究。本研究采用非等温热重法和两种动力学拟合方法(KAS法和Coats-Redfern法)对14种凉味剂做了热解动力学分析,直观描述凉味剂

热解过程,分析其热稳定性及反应频率,以期对凉味剂选择和配方设计提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:椒样薄荷油、薄荷素油、DL-薄荷醇、N-(乙氧羰基甲基)-对烷-3-甲酰胺(WS-5,≥98.0%,上海西园生物技术有限公司);N-(4-甲氧基苯基)-对薄荷基-3-羧酰胺(WS-12,≥99.0%,上海麦克林生化科技有限公司);N-乙基-对薄荷基-3-甲酰胺(WS-3)、N,2,3-三甲基-2-异丙基丁酰胺(WS-23,≥99%,上海阿达玛斯试剂有限公司);乳酸薄荷酯(≥98.0%,上海西园生物技术有限公司);异薄荷酮、异胡薄荷醇[≥98.0%,阿法埃沙(中国)化学有限公司];L-薄荷酮(≥98.0%,上海源叶生物科技有限公司);乙酸薄荷酯(≥98.0%,上海鼎芬化学科技有限公司);琥珀酸单薄荷酯[≥98.0%,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司];薄荷酮甘油缩酮

基金项目: 中国烟草总公司重点科技项目“加热卷烟烟具与烟支耦合设计关键技术研究与应用”(110202001010(XX-06))

作者简介: 王紫燕(1993—),硕士研究生,研究方向:新型烟草制品研究, Tel: 19138973829, Email: wangziyanzz131@163.com

通讯作者: 韩敬美(1986—), Email: hanjingmei@126.com

收稿日期: 2020-06-29; **网络出版日期:** 2021-10-15

($\geq 98.0\%$, 上海泰坦科技股份有限公司); 乙醇 (色谱纯, 默克股份有限公司)。

仪器: TG/DSC1 型热重 / 差热综合热分析仪 (瑞士 Mettler Toledo 公司)。

1.2 热重分析

采用非等温方法进行凉味剂的热解试验。在常压空气气氛中, 热天平保护气为高纯氮气, 每次称取 17 mg 样品置于 70 μL 的氧化铝坩埚底部, 再将其置于热重分析仪天平托盘上, 根据设定速率对样品进行加热。对不同升温速率的试验过程重复进行 3 次。热重分析仪控制温度范围为 30 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$, 加热速率为 2.5、5、10、20 和 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 空气流速为 50 mL/min 。

1.3 动力学拟合方法

1.3.1 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 拟合法

KAS 法是一种常用的基于热重分析计算动力学参数的非模型拟合法。根据热分解动力学理论, 热分解过程可由下列动力学方程表示^[11]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

式中: α —样品在 t 时刻的转化率, %; A —指前因子, min^{-1} ; E —表观活化能, kJ/mol ; R —气体常数, 8.314 $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T —热分解过程中的温度, K ; $f(\alpha)$ —热分解反应机理函数微分形式。

在程序升温过程中, 热分解过程为线性升温, 则对特定的升温速率 (β) 有:

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (2)$$

将公式 (2) 代入到公式 (1) 可得非等温热分解过程的动力学方程^[12]:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (3)$$

根据 KAS 法, 得最大失重率公式:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

使用此方法至少需要 3 条以上非等温热重曲线, 以此获得样品最大失重温度 (T) 与加热速率 (β) 的对应关系。对试验所得到的数据进行处理, 以 $1/T$ 为横坐标, $\ln(\beta/T^2)$ 为纵坐标, 获得两者的线性关系, 可得斜率为 $-E/R$, 进而得到样品表观活化能 (E), 再根据截距 $\ln(AR/E)$ 可得指前因子 (A)。

1.3.2 Coats-Redfern 拟合法

应用 Coats-Redfern 法^[13-15] 有:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

由于 $2RT/E \ll 1$, 则等式 (5) 可简化为:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

由等式 (6) 可知: $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ 与 $1/T$ 具有线性关系, 对曲线进行拟合, 由 $-E/R$ 和 $\ln(AR/E)$ 可得样品活化能 E 和指前因子 A 。对不同的方法得到的反应模型 $g(\alpha)$ 是不同的, 常见形式见表 1。采用不同的 $g(\alpha)$ 对等式 (6) 进行拟合, 可以得到不同的 E 和 A 值。

表 1 常用的反应机理函数表达式^[16-18]

Tab. 1 Commonly used expression of reaction mechanism function

反应机理	符号	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<i>n</i> 级数反应模型			
一级反应	F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
二级反应	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
扩散模型			
一维扩散, Parabolic 原理	D1	0.5α	α^2
二维扩散, Valensi (Barrer) 方程	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$
相界面反应模型			
一维	R1	1	α
二维, 圆柱形收缩	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
三维, 球形收缩	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$

2 结果与讨论

2.1 热解特性分析

通过对 14 种凉味剂不同升温速率下的热重曲线分析发现, 所有凉味剂的 TG 曲线图和 DTG 曲线图相似。因此, 本节以 DL-薄荷醇为例进行说明。从图 1DL-薄荷醇的 TG 曲线 (A) 和 DTG 曲线 (B) 可以看出: 在约 55℃ 以前, DL-薄荷醇质量变化很小, 这可能是因为物质内部架构重排失水所致, 随着热解温度的不断升高, DL-薄荷醇的热分解经过一个明显

的失重阶段, 当其热解完全后, DL-薄荷醇质量便不再发生变化。此外, 随着升温速率的增加, TG 曲线向高温端靠近, 同时, DTG 曲线上热失重速率的峰值温度呈上升趋势, 但其变化的幅度小于升温速率的变化。这可能是因为升温速率越大, 引起的温度差就越大, 使得样品达到相同反应温度经历的时间越短, 热滞后现象显著; 另一方面, 升温速率的增加, 也加快了样品与氧气的反应速率, 导致样品最大失重速率增加^[19-20]。

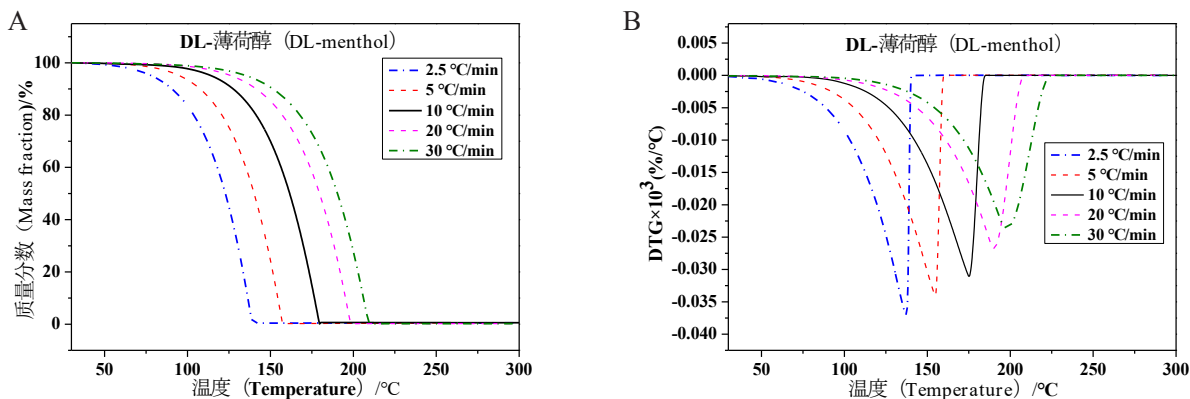


图 1 DL-薄荷醇在不同升温速率下的 TG 曲线 (A) 与 DTG 曲线 (B)

Fig. 1 TG curve (A) and DTG curve (B) of DL- menthol at different heating rates

图 2 为 DL-薄荷醇在 10℃/min 升温速率下的热解特性曲线。在图中 DTG 曲线上, 过峰值点 A 与 TG 曲线作垂线交于点 B, 再过该点作 TG 曲线的切线, 该切线与初始失重平行线交与点 C, 点 C 对应的温度为样品热解温度 T1, 随着热解的进行, 样品失重速率达到最大 (A 点), 此时对应的温度为最大失重速率温度 T2, 当样品热解完全时, 失重速率接近于 0 (D 点), 此时对应的温度为热解完全温度 T3^[21]。所有凉味剂的 TG 曲线图与 DTG 曲线图中的热解温度、最大失重速率温度和热解完全温度依照上述方法整理如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 随着升温速率的增大, 三个温度点均呈不同程度的增加, 但最大失重速率温度与失重速率为 0 的温度点相差不大, 这主要是由于升温速率的增加使得样品中易挥发成分快速析出, 加快了与氧气的反应速率, 导致样品最大失重速率增加, 又因为样品成分较简单, 在样品失重速率达到最大不久后便热解完全所致。在不同升温速率下, 异薄荷酮开始热解温度最低, 为 32.63℃, WS-12 开始热解温度最高, 为 264.25℃; L-薄荷酮最大失重速率温度最低, 为 127.83℃, WS-12 最高为 374.81℃; 异薄荷

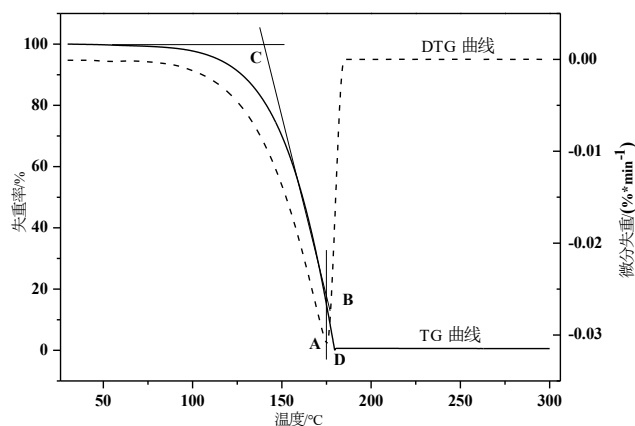


图 2 DL-薄荷醇在 10℃/min 升温速率下的燃烧特性曲线

Fig. 2 Thermal decomposition characteristic curve of DL-menthol at a heating rate of 10℃/min

酮热解完全的温度最低, 为 136.29℃, WS-12 最高, 为 396.38℃。

2.2 动力学分析

2.2.1 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 拟合法

由式 (4) 可知: 在一定的转化率 α 下, $\ln \frac{\beta}{T^2}$ 与 $\frac{1}{T}$ 具有线性关系, 根据 KAS 模型对 14 种凉味剂热解过

程不同转化率 α 下的线性关系进行拟合,发现所有凉味剂的拟合关系图均与 DL-薄荷醇的拟合关系(如图3)相似,在15%~90%转化率区间内线性关系良好,可决系数(r^2)在0.8972~0.9981之间,因此此处仅以图3为例。

由拟合曲线的斜率可得到各种凉味剂不同转化率 α 下的活化能 E 的分布结果如图4所示。由图4可知,在空气氛围下,凉味剂热解反应活化能 E 随转化率 α 的增加而增加,所有样品活化能在48.08~86.26 kJ/mol之间。其中:WS-3、WS-5和琥珀酸单薄荷酯活化能达73.47 kJ/mol及以上,其余凉味剂活化能在48.08~64.74 kJ/mol之间,具体结果如表3所示。

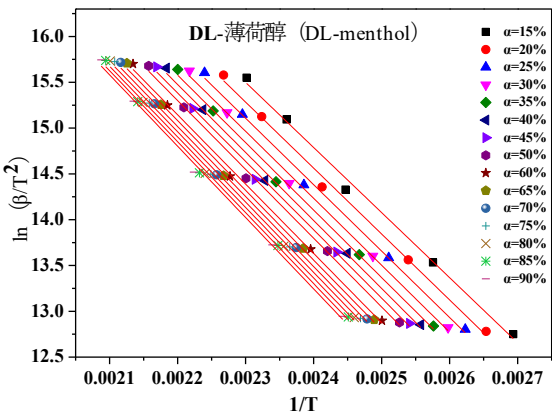


图3 DL-薄荷醇以KAS法的拟合结果

Fig.3 Fitting results of DL-menthol by KAS method

表2 14种凉味剂在5种升温速率下的热解温度(T_1)、最大失重速率温度(T_2)和热解完全温度(T_3)

Tab. 2 Pyrolysis temperature (T_1), maximum weight loss rate temperature (T_2) and pyrolysis complete temperature (T_3) of 14 kinds of cooling agents at 5 heating rates

凉味剂	升温速率														
	2.5℃/min			5℃/min			10℃/min			20℃/min			30℃/min		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
DL-薄荷醇	55.83	137.13	138.83	72.50	154.83	157.75	89.50	174.83	179.75	104.50	190.00	198.79	111.50	197.50	210.67
L-薄荷酮	45.75	127.83	169.71	53.29	143.25	185.46	81.50	167.67	225.04	88.50	187.33	238.88	93.50	202.49	258.02
乙酸薄荷酯	58.21	128.49	142.23	68.04	138.41	159.83	80.50	169.48	192.54	97.50	206.66	225.13	111.52	222.11	238.21
乳酸薄荷酯	88.31	182.39	185.85	99.98	199.83	208.19	122.38	215.83	230.29	137.88	249.33	261.36	156.94	279.51	280.96
异薄荷酮	32.63	133.96	136.29	47.53	153.83	157.79	62.39	176.28	181.71	73.09	186.33	196.46	81.02	207.49	221.67
异胡薄荷醇	39.45	136.15	142.84	49.91	155.25	162.05	71.63	175.33	188.94	86.81	189.08	210.24	98.75	207.68	235.33
WS-3	118.98	223.97	226.52	128.89	232.71	238.33	147.63	249.81	260.52	172.75	277.16	292.84	188.25	298.44	316.81
WS-5	143.96	250.21	254.43	157.88	273.23	279.76	184.19	290.35	300.27	207.39	317.91	333.42	219.95	344.98	349.19
WS-12	148.78	250.09	258.61	205.06	320.69	329.52	229.56	342.08	353.76	244.75	361.71	380.95	264.25	374.81	396.38
WS-23	80.07	169.92	174.21	97.13	186.49	191.97	108.63	215.02	222.52	124.44	246.91	247.35	140.25	267.49	268.02
薄荷酮甘油缩酮	91.22	196.79	197.57	106.82	220.08	225.28	117.94	234.94	240.97	128.63	256.63	257.47	142.75	293.04	294.39
琥珀酸单薄荷酯	150.17	247.89	260.84	154.93	260.13	275.04	179.11	277.08	294.89	202.63	292.70	318.94	218.38	315.09	341.98
椒样薄荷油	38.08	135.17	166.05	53.05	159.08	185.92	67.02	173.02	206.04	77.49	184.67	238.17	90.07	208.48	277.49
薄荷素油	34.33	132.46	157.33	44.54	152.42	175.58	60.49	170.33	194.48	74.52	185.67	210.29	86.49	201.21	227.08

注: T_1 为热解温度; T_2 为最大热失重速率对应温度; T_3 为燃尽温度。
Note: T_1 is thermal decomposition temperature, T_2 is the temperature corresponding to the maximum thermogravimetric rate, and T_3 is the burnout temperature.

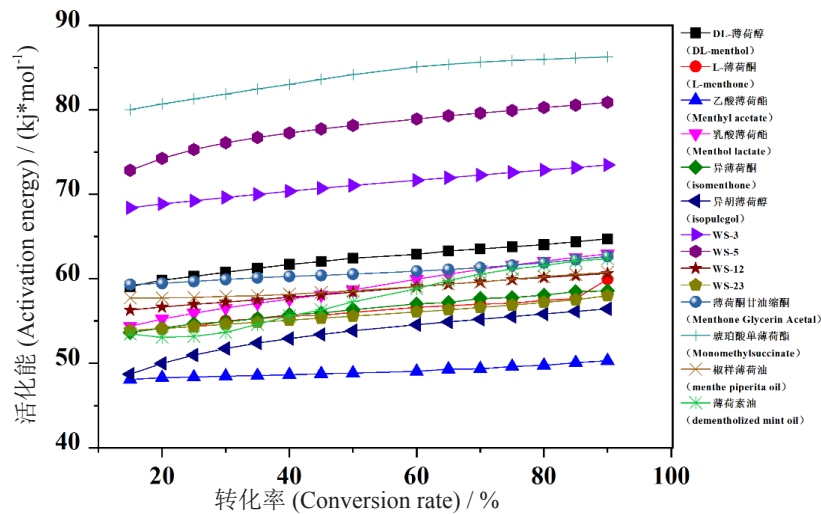


图 4 14 种凉味剂热分析过程中活化能 E 与转化率 α 的关系

Fig. 4 Relationship between activation energy E and conversion α during thermal analysis of 14 kinds of cooling agents

2.2.2 Coats-Redfern 拟合法

由上述的 TG/DTG 分析可知，加热速率对样品的热解行为有显著影响。较高加热速率产生的热滞后将导致用于动力学模型的温度数据变高，由此得到的反应速率也较高^[22]。因此，为了最小化热滞效应，通过 10℃ /min 的升温速率下的热解数据来确定 $g(\alpha)$ ^[23]。

为了得到合适的动力学反应模型来描述凉味剂的热分解过程，依据方程 (6) 拟合的最高可决系数来确定最合适的反应模型。由样品的转化率和反应机理函数 $g(\alpha)$ 得到 14 种凉味剂不同阶段的不同反应模型

函数的拟合曲线和可决系数，通过它们的拟合曲线和可决系数发现，所有凉味剂线性拟合曲线均与 DL-薄荷醇（图 5）相似，且可决系数大于等于 0.9993。再依据 14 种凉味剂 DTG 曲线的主要失重峰选择样品温度范围，进一步根据 Coats-Redfern 法计算得到各凉味剂的平均活化能和指前因子等参数（表 4）。其中，异薄荷酮和薄荷素油含有两种反应模型，分别为一维扩散模型（D1）和一维相界面反应模型（R1），两种模型下的可决系数均为 1.000，活化能分别为 43.37 与 20.15 kJ/mol 和 34.04 与 15.51 kJ/mol。

表 3 使用 KAS 模型得到的凉味剂的活化能 (E) 和可决系数 (r^2)

Tab. 3 The activation energy (E) and linear correlation coefficient (r^2) of the cooling agents obtained by using the KAS model

凉味剂	$\alpha/\%$	15	20	25	30	35	40	45	50	60	65	70	75	80	85	90
DL- 薄荷醇	E/(kJ/mol)	59.08	59.85	60.30	60.77	61.25	61.70	62.05	62.45	62.89	63.29	63.55	63.80	64.05	64.39	64.74
	r^2	0.9942	0.9950	0.9958	0.9964	0.9962	0.9966	0.9968	0.9966	0.9968	0.9969	0.9967	0.9970	0.9967	0.9964	0.9961
L- 薄荷酮	E/(kJ/mol)	53.89	54.12	54.35	55.03	55.28	55.60	55.67	56.02	56.62	56.81	57.01	57.10	57.45	57.65	59.96
	r^2	0.9881	0.9915	0.9934	0.9947	0.9953	0.9959	0.9960	0.9963	0.9968	0.9971	0.9972	0.9972	0.9972	0.9970	0.9942
乙酸薄荷酯	E/(kJ/mol)	48.08	48.30	48.36	48.48	48.54	48.65	48.76	48.83	49.04	49.30	49.35	49.62	49.76	50.07	50.31
	r^2	0.9891	0.9882	0.9886	0.9882	0.9889	0.9888	0.9893	0.9893	0.9899	0.9901	0.9905	0.9911	0.9912	0.9914	0.9920
乳酸薄荷酯	E/(kJ/mol)	54.39	55.23	55.93	56.54	57.10	57.60	58.10	58.67	59.96	60.55	61.11	61.61	62.08	62.54	62.94
	r^2	0.9937	0.9940	0.9941	0.9942	0.9943	0.9943	0.9944	0.9951	0.9962	0.9967	0.9972	0.9975	0.9977	0.9979	0.9981
异薄荷酮	E/(kJ/mol)	53.66	54.15	54.68	54.90	55.31	55.74	55.94	56.35	57.03	57.18	57.67	57.79	58.06	58.47	58.57
	r^2	0.9649	0.9763	0.9824	0.9864	0.9884	0.9898	0.9904	0.9906	0.9910	0.9903	0.9898	0.9896	0.9893	0.9884	0.9883
异胡薄荷醇	E/(kJ/mol)	48.71	49.99	50.97	51.74	52.39	52.93	53.41	53.85	54.56	54.90	55.21	55.53	55.84	56.14	56.45
	r^2	0.9883	0.9914	0.9932	0.9941	0.9945	0.9948	0.9950	0.9952	0.9954	0.9957	0.9959	0.9961	0.9962	0.9963	0.9962

续表 3

凉味剂	$\alpha/\%$	15	20	25	30	35	40	45	50	60	65	70	75	80	85	90
WS-3	$E/(\text{kJ/mol})$	68.40	68.87	69.23	69.63	69.99	70.37	70.72	71.06	71.67	71.97	72.29	72.60	72.88	73.16	73.47
	r^2	0.8972	0.9039	0.9103	0.9168	0.9228	0.9284	0.9334	0.9379	0.9458	0.9493	0.9526	0.9557	0.9586	0.9614	0.9641
WS-5	$E/(\text{kJ/mol})$	72.84	74.26	75.30	76.09	76.72	77.26	77.75	78.15	78.93	79.30	79.61	79.94	80.27	80.56	80.90
	r^2	0.9980	0.9980	0.9980	0.9979	0.9978	0.9978	0.9978	0.9977	0.9978	0.9978	0.9978	0.9978	0.9978	0.9977	0.9977
WS-12	$E/(\text{kJ/mol})$	56.30	56.65	56.97	57.23	57.52	57.81	58.10	58.42	59.06	59.36	59.65	59.92	60.16	60.38	60.64
	r^2	0.9289	0.9271	0.9262	0.9252	0.9237	0.9221	0.9203	0.9178	0.9130	0.9108	0.9088	0.9071	0.9059	0.9051	0.9046
WS-23	$E/(\text{kJ/mol})$	53.89	54.09	54.34	54.61	54.86	55.10	55.34	55.58	56.08	56.33	56.60	56.89	57.20	57.51	58.01
	r^2	0.9628	0.9647	0.9659	0.9663	0.9659	0.9648	0.9635	0.9621	0.9593	0.9579	0.9564	0.9550	0.9536	0.9520	0.9534
薄荷酮甘油缩酮	$E/(\text{kJ/mol})$	59.32	59.45	59.69	59.93	60.12	60.29	60.41	60.56	60.91	61.10	61.32	61.60	61.89	62.27	62.67
	r^2	0.8993	0.9000	0.9019	0.9048	0.9086	0.9130	0.9173	0.9216	0.9278	0.9302	0.9326	0.9352	0.9380	0.9409	0.9442
琥珀酸单薄荷酯	$E/(\text{kJ/mol})$	80.03	80.70	81.29	81.86	82.46	83.01	83.61	84.17	85.09	85.39	85.66	85.85	85.97	86.13	86.26
	r^2	0.9289	0.9371	0.9429	0.9471	0.9505	0.9530	0.9553	0.9572	0.9617	0.9646	0.9676	0.9704	0.9729	0.9754	0.9774
椒样薄荷油	$E/(\text{kJ/mol})$	57.74	57.73	57.78	57.93	58.00	58.17	58.37	58.57	59.09	59.40	59.59	59.96	60.26	60.52	60.77
	r^2	0.9853	0.9845	0.9843	0.9842	0.9830	0.9826	0.9815	0.9815	0.9790	0.9783	0.9779	0.9774	0.9769	0.9756	0.9746
薄荷素油	$E/(\text{kJ/mol})$	53.47	53.07	53.19	53.65	54.61	55.60	56.30	57.27	58.82	59.79	60.56	61.15	61.56	62.10	62.39
	r^2	0.9960	0.9945	0.9936	0.9936	0.9937	0.9938	0.9950	0.9955	0.9967	0.9966	0.9968	0.9964	0.9959	0.9958	0.9951

表 4 采用 Coats-Redfern 拟合方法获得的凉味剂热解过程动力学三参量

Tab. 4 The kinetic parameters of the pyrolysis process of cooling agents obtained by Coats-Redfern fitting method

样品	温度范围 / $^{\circ}\text{C}$	反应模型	线性拟合方程	可决系数 r^2	活化能 $E/(\text{kJ/mol})$	其他研究中所测 $E/(\text{kJ/mol})$	指前因子 $A/(\text{min}^{-1})$
DL- 薄荷醇	135.67~176.67	D1	$Y=-6605.650X+9.310$	0.9996	54.92	69.42 ^[24]	0.1234
L- 薄荷酮	126.33~175.17	D2	$Y=-6208.973X+8.402$	0.9990	51.62	82.80 ^[25]	0.1046
乙酸薄荷酯	135.17~188.00	D2	$Y=-5736.214X+6.930$	0.9995	47.69	/	0.0946
乳酸薄荷酯	174.75~225.77	D2	$Y=-7130.662X+8.717$	0.9993	59.28	/	0.1093
异薄荷酮	127.00~177.33	D1	$Y=-5216.648X+6.190$	1.0000	43.37	/	0.0981
		R1	$Y=-2423.355X+0.031$	1.0000	20.15		0.0926
异胡薄荷醇	134.17~183.00	R2	$Y=-3172.632X+1.471$	0.9997	26.38	/	0.1045
WS-3	204.50~254.50	D2	$Y=-8266.201X+10.047$	0.9997	68.73	/	0.1203
WS-5	247.50~295.15	D2	$Y=-10286.462X+12.406$	0.9998	85.52	/	0.1397
WS-12	294.90~347.81	D2	$Y=-11108.895X+12.116$	0.9998	92.36	/	0.1397
WS-23	154.75~198.00	D1	$Y=-6993.822X+9.429$	0.9996	58.15	/	0.1253
薄荷酮甘油缩酮	176.31~234.02	D2	$Y=-6395.743X-7.011$	0.9997	53.17	/	0.0970
琥珀酸单薄荷酯	233.83~285.19	D2	$Y=-9163.215X+10.742$	1.0000	76.18	/	0.1267
椒样薄荷油	122.33~175.67	D1	$Y=-4818.281X+5.353$	0.9999	40.06	/	0.0913
薄荷素油	113.83~174.67	D1	$Y=-4093.738X+3.758$	1.0000	34.04	/	0.0784
		R1	$Y=-1865.439X-1.177$	1.0000	15.51		0.0722

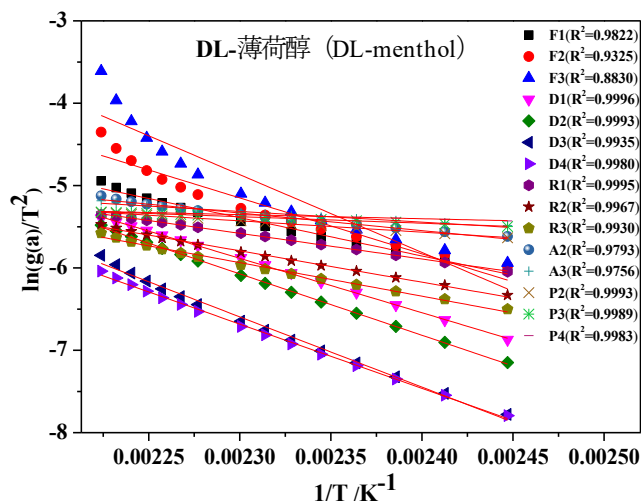


图 5 基于不同的反应模型函数 $g(\alpha)$ 采用 Coats-Redfern 拟合方法获得 DL-薄荷醇的拟合曲线和可决系数 (r^2)

Fig. 5 The fitting curves and correlation coefficients (r^2) of DL-menthol obtained by Coats-Redfern fitting method based on different reaction model functions $g(\alpha)$

3 结论与讨论

文章通过非等温热重法和两种动力学拟合方法 (KAS 法和 Coats-Redfern 法) 对 14 种凉味剂热解动力学进行分析。结果表明: (1) 随升温速率的增加, 不同凉味剂的 TG 曲线向高温端靠近, DTG 曲线上热失重速率峰值温度呈上升趋势, 且其变化幅度小于升温速率变化幅度。(2) Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 法得到凉味剂的热解活化能 E 随转化率 α 的增大而增大, 热解反应活化能 E 范围在 48.08 ~ 86.26 kJ/mol 之间。(3) 异薄荷酮、薄荷素油、异胡薄荷醇、椒样薄荷油活化能在 15.51 ~ 43.37 kJ/mol 之间, DL-薄荷醇、WS-23、L 薄荷酮、乙酸薄荷酯、乳酸薄荷酯、WS-3、薄荷酮甘油缩酮、琥珀酸单薄荷酯活化能在 47.69 ~ 76.18 kJ/mol 之间, WS-5、WS-12 活化能在 85.52 ~ 92.36 kJ/mol 之间。(4) 所有凉味剂的反应模型主要为 D1: $g(\alpha)=\alpha^2$; D2: $g(\alpha)=(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$; R1: $g(\alpha)=\alpha$; R2: $g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/2}$; 指前因子在 0.0722 ~ 0.1397 min⁻¹ 之间。

目前, 传统卷烟、加热卷烟及电子烟均不同程度的添加有凉味剂。但每种烟草制品加热机制及温度存在一定差异, 传统卷烟燃烧温度通常为 600 ~ 900 °C, 加热卷烟通过特殊热源能将烟草材料加热至 300 °C 以上, 电子烟通过电池提供的电能, 将烟弹中含有的雾化剂、添加剂及烟碱液等在 270 °C 以下

雾化成蒸汽。通过凉味剂的热解动力学分析发现, WS-5、WS-12 和琥珀酸单薄荷酯活化能较大, 反应速率较慢, 失重温度区间较长, 且其热解完全温度达 285.19 ~ 347.81 °C, 大于电子烟液雾化成蒸汽的温度, 无法使凉味剂得到充分利用, 从节约成本而言, 不适用于电子烟; 薄荷素油、异薄荷酮和异胡薄荷醇活化能较小, 反应速率较快, 失重温度区间较短, 使得加热温度还未达到卷烟燃烧温度凉味剂便会热解完全, 无法达到降低卷烟刺激性、增强卷烟清新口感的目的, 不适用于传统卷烟; WS-12 活化能较大, 反应较困难, 且热解温度较高, 不适用于加热卷烟, 若能通过其他方法降低其活化能或延长加热时间, 可适当添加。其余凉味剂单从其热解特性而言, 均可用于这三类卷烟。

参考文献

- [1] 霍现宽, 刘珊, 崔凯, 等. 加热状态下烟草烟气香味成分释放特征 [J]. 烟草科技, 2017, 50(8): 37-45.
HUO Xiankuan, LIU Shan, CUI Kai, et al. Release characteristics of aroma components in aerosol of heated tobacco[J]. Tobacco Science & Technology, 2017, 50(8): 37-45.
- [2] 杨柳, 缪明明, 吴亿勤, 等. TGA 和 Py-GC/MS 研究琥珀酸单薄荷酯的热失重和热裂解行为 [J]. 中国烟草学报, 2008, 14(4): 1-7.
YANG Liu, MIAO Mingming, WU Yiqin, et al. Investigation of thermal decomposition and pyrolysis behavior of monomethyl succinate by TGA and Py-GC/MS[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2008, 14(4): 1-7.
- [3] Ma ZQ, Chen DY, Gu J, et al. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods [J]. Energy Conversion & Management, 2015, 89: 251-259.
- [4] Özge Çepelioğullar, Haykırı-Açma H, Yaman S. Kinetic modelling of RDF pyrolysis: Model-fitting and model-free approaches[J]. Waste Manag, 2016, 48: 275-284.
- [5] Cardoso C R, Miranda M R, Santos K G, et al. Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2011, 92(2): 392-400.
- [6] Moriana R, Zhang Y, Mischnick P, et al. Thermal degradation behavior and kinetic analysis of spruce glucomannan and its methylated derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 106(9): 60-70.
- [7] Garciamaraver A, Perezjimenez J A, Serranobernardo F, et al. Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees.[J]. Renewable Energy, 2015, 83(1): 897-904.
- [8] 杨继, 杨帅, 段沅杏, 等. 加热不燃烧卷烟烟草材料的热分析研究 [J]. 中国烟草学报, 2015, 21(6): 7-13.
YANG Ji, YANG Shuai, DUAN Yuanxing, et al. Investigation of thermogravimetry and pyrolysis behavior of tobacco material in two heat-not-burn cigarette brands[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2015, 21(6): 7-13.
- [9] 王颖, 张亮, 孙海峰, 等. 薄荷醇与 β -环糊精包合物的制备及热分解动力学研究 [J]. 中国食品添加剂, 2019, (7): 98-103.
WANG Ying, ZHANG Liang, SUN Haifeng, et al. Preparation of inclusion compound of β -cyclodextrin with menthol and study on thermal decomposition kinetics[J]. China Food Additives, 2019, (7):

- 98-103.
- [10] 张亚平, 张晓宇, 田忠, 等. 基于热重分析法评价卷烟纸批次间质量稳定性 [J]. 中国烟草学报, 2018, 24(6): 34-41.
ZHANG Yaping, ZHANG Xiaoyu, TIAN Zhong, et al. Evaluation of quality consistence of cigarette paper of different lots based on thermogravimetric analysis[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2018, 24(6): 34-41.
- [11] Achilias D S, Karabela M M, Sideridou I D. Thermal degradation of light-cured dimethacrylate resins: Part I. Isoconversional kinetic analysis[J]. Thermochimica Acta, 2008, 472(s 1-2): 74-83.
- [12] 姚灿, 田红, 覃静萍, 等. 基于等转化率法的芒草和玉米秸秆热解特性及动力学研究 [J]. 林产化学与工业, 2018, 38(1): 93-100.
YAO Can, TIAN Hong, QIN Jingping, et al. Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Chinese Silvergrass and Corn Stalk Based on Iso-conversional Methods[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2018, 38(1): 93-100.
- [13] Gao W H, Chen K F, Xiang Z Y, et al. Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry[J]. Industrial Crops & Products, 2013, 44(44): 152-157.
- [14] Ge W W, Jian G, Zhang H Y. Study on the degradation kinetics of tobacco leafs in nitrogen atmosphere[J]. Fire Science & Technology, 2012, 31(7): 680-683.
- [15] 童保云, 张晓宇, 孙俊, 等. 烤烟烟叶叶片及其烟梗的热分解过程和动力学 [J]. 烟草科技, 2013, 49(8): 76-82.
TONG Baoyun, ZHANG Xiaoyu, SUN Jun, et al. Comparison of Pyrolysis Process and Kinetics Between Tobacco Lamina and Stem with Thermogravimetric Analysis[J]. Tobacco Science & Technology, 2013, 49(8): 76-82.
- [16] Chen J B, Mu L, Yin H C, et al. Thermogravimetric analysis and kinetics of the combustion of refining and chemicals wastewater in different oxygen concentrations[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2015, 119(3): 2205-2219.
- [17] Chen CX, Ma XQ, He Y. Co-pyrolysis characteristics of microalgae *Chlorella vulgaris* and coal through TGA[J]. Bioresource Technology, 2012, 117(10): 264-273.
- [18] Chen X, Lu ZG, Ma XQ, et al. Oxy-fuel combustion characteristics and kinetics of microalgae *Chlorella vulgaris*, by thermogravimetric analysis[J]. Bioresource Technology, 2013, 144(4): 563-571.
- [19] 王昭, 戴亚, 马扩彦, 等. 基于分布活化能模型的烟草燃烧动力学特性研究 [J]. 烟草科技, 2016, 49(3): 17-23.
WANG Zhao, DAI Ya, MA Kuoyan, et al. Study on kinetic characteristics of combustion behaviors of flue-cured tobacco based on distributed activation energy model [J]. Tobacco Science & Technology, 2016, 49(3): 17-23.
- [20] Damartzis T, Vamvuka D, Sfakiotakis S, et al. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA)[J]. Bioresource Technol, 2011, 102(10): 6230-6238.
- [21] 费华, 罗凯, 石金明, 等. O_2/CO_2 气氛下碱金属对煤燃烧特性的影响 [J]. 江西理工大学学报, 2014, (5): 1-5.
FEI Hua, LUO Kai, SHI Jinming, et al. Effect of alkali metal on the combustion characteristics of coal in O_2/CO_2 environment[J]. Journal of Jiangxi University of Science and Technology, 2014, (5): 1-5.
- [22] Wang S R, Lin H Z, Ru B, et al. Kinetic modeling of biomass components pyrolysis using a sequential and coupling method[J]. Fuel, 2016, 185: 763-771.
- [23] Narayan R, Antal M J. Thermal Lag, Fusion, and the Compensation Effect during Biomass Pyrolysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35(5): 1711-1721.
- [24] 段姚尧, 陈莉, 冯玉静, 等. 不同结构萜类对盐酸普萘洛尔透皮活化能的影响 [J]. 武警医学, 2012, 23(2): 130-132.
DUAN Yaoyao, CHEN Li, FENG Yujing, et al. Effect of terpenes of different structure on transdermal activation energy of propranolol hydrochloride[J]. Medical Journal of The Chinese People's Armed Police Forces, 2012, 23(2): 130-132.
- [25] Sunil T K N, Ramesh P. Transdermal delivery of zidovudine: effect of terpenes and their mechanism of action [J]. 2004, 95(3): 367-379.

Study on pyrolysis kinetics of 14 kinds of cooling agents

WANG Ziyang^{1,2}, TANG Jianguo¹, MAO Juanfang¹, YUAN Dalin¹, ZHENG Xudong¹,

LEI Ping¹, LI Zhiqiang¹, REN Dabing², YI Lunzhao², HAN Jingmei^{1*}

¹ Technology Center, China Tobacco Yunnan Industrial Co. Ltd., Kunming 650231, Yunnan, China;

² Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

Abstract: The pyrolysis kinetics of 14 kinds of cooling agents was analyzed by non-isothermal thermogravimetric method and two kinetic fitting methods (KAS and Coats-Redfern method). The results showed that: (1) The activation energy of the 14 cooling agents estimated by the KAS fitting method varied from 48.08 to 86.26 kJ/mol, and the activation energy increased with the increase of the conversion rate; (2) The Coats-Redfern method was adopted to solve the pyrolysis kinetic parameters (activation energy and pre-factor) of 14 cooling agents, among which the activation energy of isomenthone, menthol oil, iso-menthol and peppermint oil was between 15.51 and 43.37 kJ/mol, that of DL-menthol, WS-23, L-menthone, menthol acetate, menthol lactate, WS-3, menthone glycerol ketal, mono-menthol succinate was from 47.69 to 76.18 kJ/mol, and that of WS-5 and WS-12 was from 85.52 and 92.36 kJ/mol, respectively.

Keywords: cooling agent; menthol; pyrolysis; kinetic analysis

*Corresponding author. Email: hanjingmei@126.com