

梁淼, 沈晓晨, 吴佳, 等. 乙基麦芽酚的加热熔融与释放动力学分析[J]. 中国烟草学报, 2023, 29(5). LIANG Miao, SHEN Xiaochen, WU Jia, et al. Kinetic analysis on the melting and release behavior of ethyl maltol under heating conditions[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2023, 29(5). doi:10.16472/j.chinatobacco. 2022.T0024

乙基麦芽酚的加热熔融与释放动力学分析

梁淼¹, 沈晓晨², 吴佳², 徐如彦², 王瑞², 潘高伟², 饶先立²,

石怀彬², 张峻松¹, 郑晓云^{2*}

1 郑州轻工业大学, 食品与生物工程学院, 河南郑州科学大道 136 号 450001;

2 江苏中烟工业有限责任公司, 南京市建邺区梦都路 30 号 210019

摘要:【目的】研究固体香料在加热状态下的热释放行为。【方法】利用 TG-DSC 技术分析烤甜香料乙基麦芽酚在不同升温速率下的热释放过程和动力学行为。【结果】(1) 乙基麦芽酚的热释放过程包括加热熔融和蒸发转移两个吸热阶段, 熔融反应的峰值温度和结束温度均随升温速率的增加而线性升高, 且熔融反应结束温度受升温速率影响更大。(2) 熔融动力学分析显示乙基麦芽酚的加热熔融过程可由 2/3 级反应动力学方程描述, 熔融活化能值 E_a 随升温速率的增加而降低, 且 E_a 与指前因子 A 间存在动力学补偿效应。(3) 乙基麦芽酚热释放阶段的 T_{max} 和 DTG_{max} 均随升温速率增加而显著增加, 综合热释放指数 CRI 也随升温速率增加由 $4.58 \times 10^{-3} \% / (\text{min} \times \text{C}^2)$ 线性增大至 $25.16 \times 10^{-3} \% / (\text{min} \times \text{C}^2)$, 较快的升温速率提升了香料热释放的速率和综合释放特性。(4) 基于 Coats-Redfern 法的动力学分析表明一维相界面反应模型 R1 可较好的描述香料的热释放过程, 不同升温速率下的表观活化能波动不大, 整体介于 81.23~82.91 kJ/mol 之间, 基于 KAS 法的动力学分析显示活化能随热释放率的增加而提高。

关键词: 乙基麦芽酚; 熔融动力学; 热释放; 热重分析; 差示扫描量热

加热卷烟是一种利用外部热源加热烟草芯材至 300℃ 左右从而释放含有烟碱气溶胶的新型烟草制品^[1-2]。与传统卷烟相比, 加热卷烟能减少烟草因高温燃烧裂解产生的有害成分, 但同时也存在着香味不足和满足感降低等口感不足的问题。通过向烟草芯材中外加料香等成分是现有修饰加热卷烟口感的重要手段, 其中香料物质在加热状态下的释放特性是影响其应用效果的关键^[3-4]。

近些年, 加热卷烟香料的释放迁移特性研究逐渐引起烟草科技工作者的关注, Zs. Czégény 等^[5]分析了愈创木酚、香茅醇、肉桂酸、薄荷醇、酒石酸 5 种香料在低温加热条件下的化学稳定性, 发现香料的挥发性、受热温度和时间及加热氛围是影响释放特征的关键因素。司晓喜等^[6]研究了凉味剂 L-薄荷醇、WS-23, 以及具有花香、果香和烤香的代表性香料香叶醇、异

戊酸异戊酯、2,3,5-三甲基吡嗪和 2-乙酰基吡咯等 6 种香料在加热条件下向烟气的迁移特性, 发现香料在 350℃ 的加热条件下均以原型蒸发转移为主。郑峰洋等^[7]分析了代表性单体烤甜香原料在加热状态下的逐口释放和转移规律。上述研究为理解加热卷烟中香原料的释放行为及功能作用提供了基础。基于热分析技术的热解动力学方法为香料本身的热释放特性研究提供了条件^[8], 王紫燕等^[9]采用非等温热重法和动力学拟合方法分析了 14 种凉味剂的热解动力学行为, 获得了凉味剂的热解活化能等动力学参数, 为新型烟草制品中凉味剂的选择提供了依据。随着对加热卷烟产品设计研究的不断深入, 香原料自身在受热状态下的释放行为研究, 尤其是释放速率和热动力学特性, 有助于推动加热卷烟香精调配与设计。

实际上, 香料在受热释放过程中的吸热特征也是

基金项目: 江苏中烟工业有限责任公司科技创新项目: “多维评价烟用香精香料一致性研究 (No.JS202013)”

作者简介: 梁淼 (1987—), 博士, 讲师, 主要研究方向为卷烟原材料热分析, Tel: 18837182543, Email: liangmiaozzu@163.com

通讯作者: 郑晓云 (1972—), Tel: 13813920668, Email: zhengxy@jszygs.com

收稿日期: 2022-01-28; 网络出版日期: 2022-11-16

香精调配时的重要考量,许多固体单体香料的受热释放过程包含熔融相变和原型蒸发转移两个阶段,但包含熔融动力学分析在内的香料热释放特性研究未见报道。基于此,本文以加热卷烟常用且作用效果明显,具有焦甜香韵特征的单体香原料乙基麦芽酚(Ethyl Maltol, EM)为研究对象,利用热重-差示扫描量热(TG-DSC)法结合热动力学分析,开展香料的加热熔融及释放过程的动力学研究,旨在为加热卷烟香料的热释放研究和配方设计提供思路。

1 材料与方 法

1.1 实验材料与仪器

乙基麦芽酚(纯度>99%,阿拉丁试剂(上海)有限公司)。

EL204-IC 型电子天平(感量 0.0001 g,瑞士 Mettler Toledo 公司),TG/DSC3+同步热分析仪(瑞士, Mettler Toledo 公司)。

1.2 实验及分析方法

1.2.1 EM 的 TG-MS 实验

精确称取 11 mg 左右的 EM 样品置于坩埚内,以不同的升温速率(10、20、40、60、80°C/min)由 40°C 升至 400°C,载气为空气,气体流量为 40 mL/min,同步采集升温过程中的热重及差热数据,进行后续特征参数及动力学计算。

1.2.2 EM 熔融动力学分析

EM 熔融反应进行的程度与吸放热效应成正比,利用 DSC 曲线与基线围成的面积表示反应过程的热效应,由 DSC 曲线可以获得 t 时刻熔融反应的转变分数 a (公式 1),并基于 Šatava-Šesták 法可以获得熔融反应机理函数和动力学方程^[10]。

$$a = \frac{H}{H_0} = \frac{S}{S_0} \quad (1)$$

式中: H 和 H_0 分别为时刻 t 时反应热效应累积值和熔融反应的总热效应, kJ/mol; S 和 S_0 分别为时刻 t 和反应全过程中熔融 DSC 曲线与基线围成的面积。

1.2.3 EM 热释放动力学分析

EM 的热释放过程属于典型的气固非均相反应,反应速率由化学反应动力学控制,反应速率与温度之间符合阿伦尼乌斯定律,通过 Coats-Redfern 法对反应速率方程进行近似动力学处理,经积分整理后可得式 2^[11]。

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

选择合适的反应机理函数 $G(\alpha)$ 代入上式,线性拟

合 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$,根据拟合斜率及截距确定活化能 E 及指前因子 A 。

香料热释放过程的焓变(ΔH)、吉布斯自由能(ΔG)及熵变(ΔS)等热力学参数根据 Lei 等^[12]文献方法计算获得。

利用上述基于 Coats-Redfern 的机理函数模型法可获得反应动力学机理,计算整个热释放阶段的平均活化能;另外结合多升温速率下的无模型热分析动力学方法,可在等转化率条件下计算活化能随热释放转化率的变化,本文以 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 无模型函数积分法对 EM 的热释放动力学进行研究, KAS 积分法可用式(3)表示^[13]。

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{EG(\alpha)} \right) - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

根据式(3)中 $\ln(\beta/T^2)$ 与 $(1/T)$ 间的线性关系拟合,由拟合曲线斜率可计算反应活化能 E 随热释放转化率 α 的变化。

2 结果与分析

2.1 EM 热释放过程分析

图 1 是 EM 在 10°C/min 的升温速率下 TG-DSC 曲线图,从图中 TG 曲线可见 EM 的热失重仅包括一个阶段,而 DSC 显示整个失重过程包含两个明显的吸热峰,峰值温度分别为 93.4°C 和 192.3°C,其中第一个峰值温度与 EM 的熔点相对应,表明 EM 在加热失重前期先经历熔融过程,这与文献报道^[14]的键合态香料前体橙花醇- β -D-吡喃葡萄糖苷的热释放行为不同,香料前体在热降解过程中无相变过程,熔融与降解失重同时发生;而 EM 的热释放过程包括加热熔融和蒸发转移两个阶段。香料熔融过程中的热效应也是加热卷烟香精设计调配中需考虑的问题,有必要对熔融动力学行为进行进一步分析。

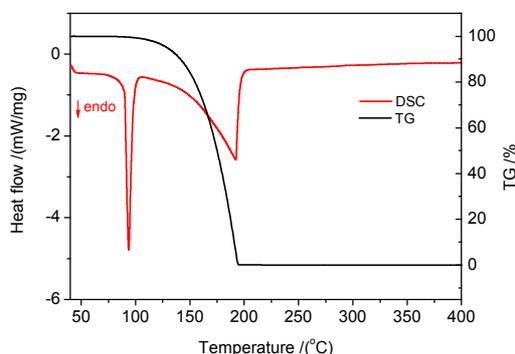


图 1 EM 在 10°C/min 加热条件下的 TG-DSC 曲线
Fig.1 TG-DSC curve of EM under heating rate of 10°C/min

2.2 EM 熔融动力学研究

对于 EM 固体香料, 当加热温度逐渐升高时, 分子热运动的动能增大, 固相自由能会高于液相自由能, 使得固相较液相不稳定, 从而发生熔融相变。由于熔融反应的进行程度与反应的吸热效应成正比, 理论上可以利用 DSC 数据研究熔融反应动力学行为^[15], 本研究中利用不同升温速率下的热分析数据对 EM 进行熔融动力学研究。

2.2.1 升温速率对 EM 熔融的影响

图 2 为不同升温速率下香料 EM 的 DSC 曲线, 熔融反应的起始温度基本保持在 84℃ 附近, 而随升温速率增加, 由于热滞后效应导致熔融峰值温度和结束温度均向高温方向偏移, 图 3 是熔融反应峰值温度和结束温度与升温速率间关系拟合图, 两个特征温度均与升温速率间呈现线性关系 (拟合方程分别为 $y=95.69+0.85x$ 和 $y=92.05+0.14x$), 随升温速率从 10℃/min 增加至 80℃/min, 峰值温度从 93.69℃ 升高至 104.96℃, 熔融结束温度从 103.72℃ 增加至 164.38℃, 且熔融结束温度与升温速率间线性增加的斜率是峰值温度增加斜率的 6 倍, 表明熔融反应结束温度受升温速率影响更大。另外, EM 热释放阶段的吸热峰也随升温速率增加逐渐向高温方向偏移, 且峰值温度也与升温速率呈线性关系。

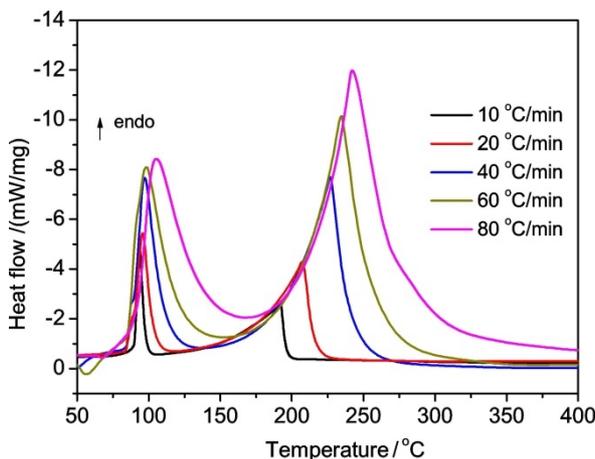


图 2 不同升温速率下 EM 的 DSC 随温度变化曲线
Fig.2 DSC curve of EM with temperature at different heating rates

通过坐标变换将图 2 的热流-温度关系转化为热流-时间关系, 如图 4 所示, 随着升温速率的增加, 熔融反应所需的时间有所缩短, 从 10℃/min 时的 1.97 min 降低至 80℃/min 的 1.00 min, 表明 EM 的熔融反应速率随升温速率的增加而逐渐增大。

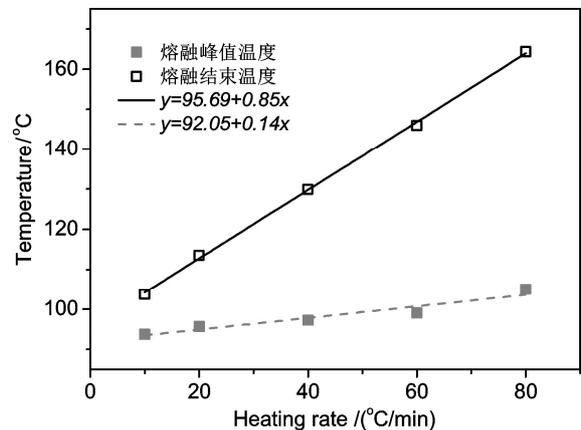


图 3 熔融峰值温度和结束温度与升温速率间关系拟合图
Fig.3 Fitting diagram of the relationship between melting peak temperature, end temperature and heating rate

上述 EM 等单组分体系的熔融释放数据可为行业加热卷烟单体香原料数据库构建中提供支持, 作为香料的基本热物性数据能够为香精选用与调配提供基础指导。由于实际加热卷烟产品的升温速率较高, 通常可在 30 s 内达到 300℃, 香料的熔融反应速率可能更快, 但 EM 在加热卷烟多孔芯材内的存在形式及受热状态也与实验中有所区别, 也会使得加热卷烟产品中 EM 的熔融反应过程与本实验有不同, 因此烟草多孔载体内单体香料的热释放与转移行为也是后续研究中应关注的问题。

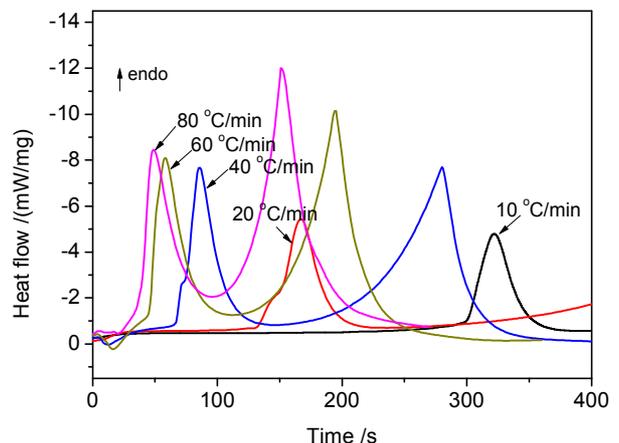


图 4 不同升温速率下 EM 的 DSC 随时间变化曲线
Fig.4 DSC curve of EM with time under different heating rates

2.2.2 EM 的熔融动力学分析

固体香料在加热条件下的熔融动力学研究未见报道, 本研究在热分析实验基础上尝试对 EM 的熔融动力学进行探讨^[16], 依据式 (1) 中熔融反应的转变分数 a 与 DSC 曲线间的关系, 将图 2 中不同升温速率的

DSC 数据积分处理获得转变分数 a 与温度 T 间的关系, 如图 5 所示。

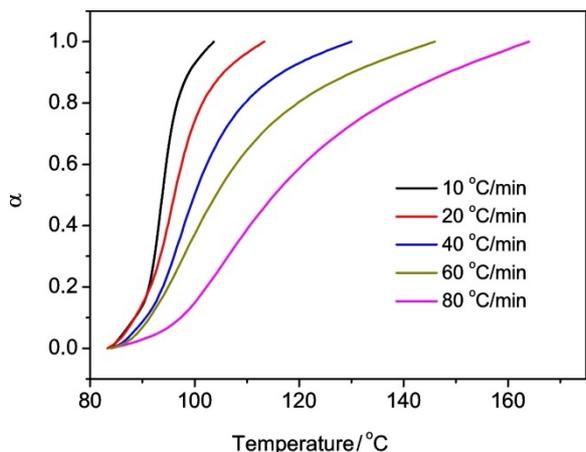


图 5 不同升温速率下 EM 的熔融转化率变化曲线

Fig.5 Melting conversion curve of EM under different heating rates

将熔融反应转变分数 a 对时间微分, 可得熔融反应速率, 同时引入微分形式的熔融反应机理函数 $f(a)$, 可将反应速率表示为式 (4)。

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{H_0} \times \frac{dH}{dt} = k_0 f(a) \quad (4)$$

式中反应速率常数 k_0 与温度 T 之间符合阿伦尼乌斯定律, 且 EM 的熔融反应机理函数 $f(a)$ 可表示为反应物浓度的幂函数 (n 为反应级数), 即:

$$f(a) = (1 - a)^n \quad (5)$$

合并式 (4)、(5) 和阿伦尼乌斯方程可得:

$$\frac{da}{dT} = \frac{A}{\beta} (1 - a)^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

根据 Šatava-Šesták 方程^[10], 选择正确的机理函数的积分形式 $G(a)$, 应满足 $\lg[G(a)]$ 与 $1/T$ 间的线性关系, 利用实验数据与不同 n 值 ($n=0, 1/2, 2/3, 1, 2$) 的机理函数进行拟合, 结果见图 6。当 $n=2/3$ 时的线性拟合度最高, 因此 EM 的熔融过程可由 $2/3$ 级反应动力学方程来描述, 各升温速率下的熔融反应动力学参数如表 1 所示。将拟合计算确定的机理函数 $f(a)$ 和表中 E_a 和 A 的平均值代入式 (6) 得香料 EM 熔融过程的动力学方程为式 (7)。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{10^{8.96}}{\beta} (1 - \alpha)^{2/3} \exp\left(-\frac{33.63 \times 10^3}{RT}\right) \quad (7)$$

另外, 由表 1 中可知, 熔融反应活化能 E_a 和指前因子 A 随升温速率的增加逐渐降低, 表明升温速率对 EM 熔融动力学参数有明显影响, 这与文献报道的升温速率对甲基硝基胍基低共熔物的影响不同^[17]。不同升温速率下 EM 熔融动力学参数 E_a 与 $\ln A$ 之间符

合动力学补偿效应 (图 7), 表明不同升温速率下的动力学参数在描述 EM 熔融反应速率方面具有一致性^[18]。

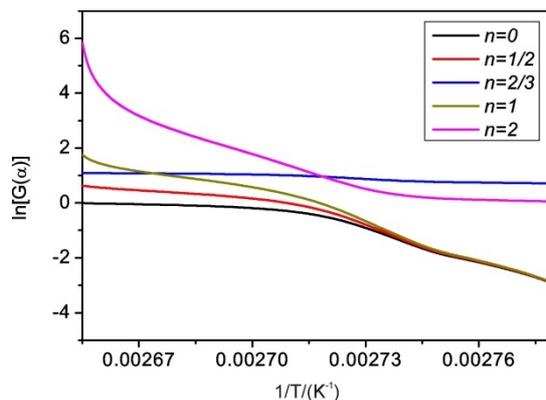


图 6 不同反应机理的 $\lg[G(a)]$ 与 $1/T$ 间关系曲线

Fig.6 Relationship curve between LG $[g(a)]$ and $1/T$ of different reaction mechanisms

表 1 EM 的熔融动力学参数

Tab.1 Melting kinetic parameters of EM

$\beta/ (^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$E_a/ (\text{kJ}/\text{mol})$	$\text{Lg}A/\text{min}^{-1}$	R^2
10	65.81	10.17	0.989
20	40.72	9.37	0.976
40	26.18	8.80	0.962
60	19.10	8.27	0.963
80	16.33	8.20	0.983
均值	33.63	8.96	

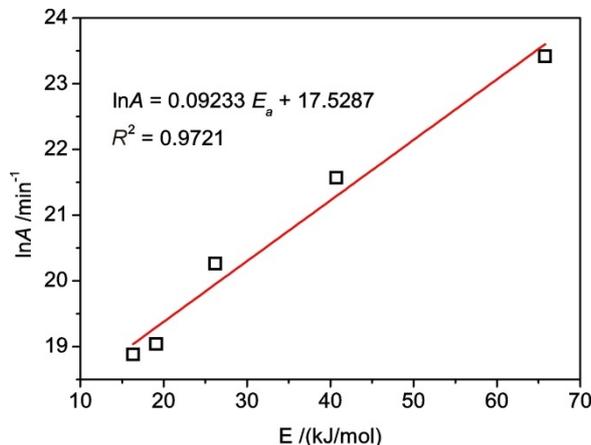


图 7 EM 熔融反应过程的动力学补偿效应拟合关系

Fig.7 Fitting relationship of dynamic compensation effect in EM melting reaction process

2.3 EM 热释放特性分析

2.3.1 升温速率对热释放参数的影响

EM 在不同升温速率时的 TG 和 DTG 曲线如图 8 所示, 可见 EM 的热释放过程仅包含一个明显的失重

阶段,且逐渐增加的升温速率引起样品内外的温度梯度加大,使得TG和DTG曲线向高温方向偏移;同时

增加的升温速率也加快了EM与氧气的反应速率,最大失重速率(DTG_{max})也明显增大。

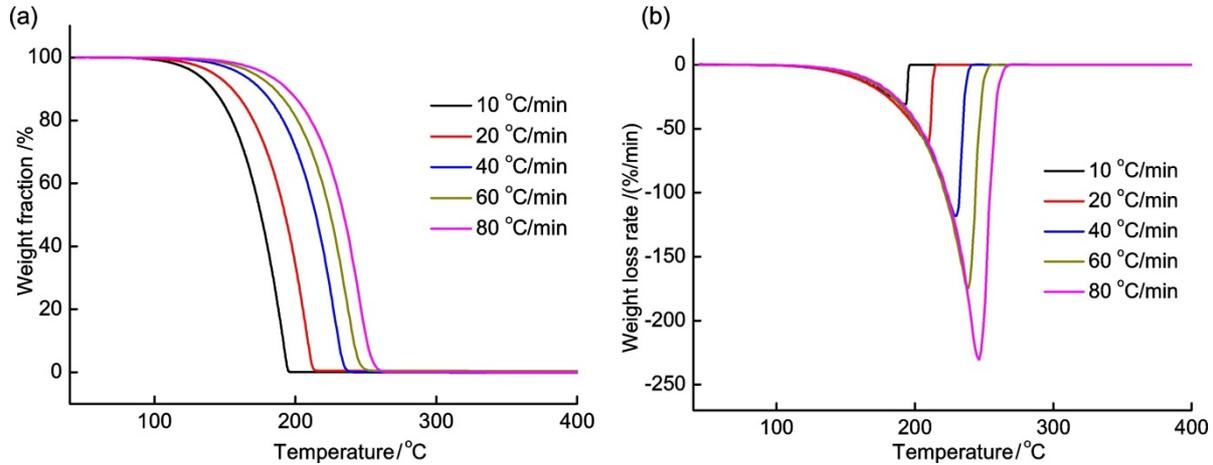


图8 EM在不同升温速率下的TG(a)和DTG(b)曲线

Fig.8 TG(a) and DTG(b) curves of EM at different heating rates

EM热释放过程的特征参数总结见表2,其中 T_i 和 T_f 分别为利用TG-DTG切线法获得的样品的起始释放温度和终止释放温度^[19],CRI为由式(8)计算的样品综合热释放指数(Comprehensive Release Index, CRI),用以反映EM香料的热释放特性^[20],式中 T_{max} 为最大失重速率对应温度。

$$CRI = \frac{DTG_{max}}{T_{max} \times (T_f - T_i)} \quad (8)$$

从表2可知, T_i 、 T_{max} 和 T_f 均随升温速率的增加而升高,但并非呈线性增加的趋势,而是呈抛物线的增加趋势,3个特征温度升高的幅度低于升温速率的增加幅度,这表明热滞后的加剧并非与升温速率呈线性关系,这与竹粉等复杂生物质样品的热失重行为有所差异^[21]。当前加热卷烟产品开发时关注的加热温度逐步降低(250℃左右),在此温度下既能保证原料中烟碱、雾化剂及香味物质(如糠醛、糠醇、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛和巨豆三烯酮等)等烟草内源性成分及热解香味成分的转移释放,又可降低有害成分的生成。结合文献[9]可知EM的释放温度范围高于薄荷酮等多数凉味剂的释放温度,同时EM和薄荷酮单体香料在加热卷烟贮存期间的环境散失率分别为14.80%和48.68%,向主流烟气转移率分别为42.07%

和22.08%(本研究组数据),可见热释放温度在200+℃左右的香料EM具有较高的利用效率;因此在加热卷烟烟芯特殊受热形式及工作温度下,从降低产品贮存期间香料散失率及释放稳定性角度考虑,可通过缓释等技术增强低沸点香料的稳定性和产品利用率。

EM的DTG_{max}和CRI同样随升温速率的增加而提高,DTG_{max}随升温速率的增加由31.05%/min显著提升至229.00%/min,CRI由 $4.58 \times 10^{-3} \%$ /(min×℃²)增加至 $25.16 \times 10^{-3} \%$ /(min×℃²),表明较快的升温速率提升了香料热释放的速率,有利于香料EM的热释放反应进行;且DTG_{max}和CRI与升温速率间具有较好的线性关系,DTG_{max}和CRI与β的具体关系式分别为 $y=4.06+2.83x$ ($R^2=0.9998$)和 $y=1.70+0.30x$ ($R^2=0.9965$)。热重分析获得的香料本征热释放速率与香料从加热卷烟多孔芯材载体内的释放速率有显著差异,一方面是由于香料在载体上的存在方式和相互作用有关,同时也与香料在加热卷烟烟支不同结构间不断的蒸发冷凝等迁移过程有关。另外,DTG曲线失重速率峰的半峰宽 $\Delta T_{1/2}$ 基本保持不变,热释放过程的吸热峰温度 T_{DSCmax} 与最大失重速率温度 T_{max} 一致,表明失重速率最大时的吸热速率最高。

表 2 乙基麦芽酚在不同升温速率下的热释放特征参数
Tab.2 Heat release characteristic parameters of ethyl malt powder under different heating rates

$\beta/ (^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_i/ ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/ ^{\circ}\text{C}$	$\text{DTG}_{\text{max}}/ (\%/ \text{min})$	$T_f/ ^{\circ}\text{C}$	$\text{CRI}/ (10^{-3}\%/ (\text{min} \times ^{\circ}\text{C}^2))$	$\Delta T_{1/2}/ ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{DSCmax}}/ ^{\circ}\text{C}$
10	159.01	193.04	31.05	194.10	4.58	27.51	192.29
20	173.43	208.52	61.31	212.66	7.50	26.50	207.13
40	197.18	228.23	117.66	234.38	13.86	27.46	226.67
60	208.52	237.46	174.55	244.67	20.33	26.59	235.84
80	216.79	244.67	229.00	253.99	25.16	26.99	242.56

2.3.2 EM 的热释放动力学分析

为获得描述 EM 热释放过程的动力学反应模型，利用基于 Coats-Redfern 法的式 (2) 根据决定系数确定最合适的反应模型和动力学参数，并计算了热释放过程反应系统对应的焓变 (ΔH)、吉布斯自由能 (ΔG) 及熵变 (ΔS)，拟合计算结果见表 3。可知：一维相界面反应模型 R1 可较好的描述各升温速率下 EM 的热释放过程，各升温速率下热释放过程的表现活化能 E 介于 81.23~82.91 kJ/mol 之间，高于异薄荷酮、L 薄荷酮等多数凉味剂的热释放活化能（分别为 43.37 kJ/mol 和 51.62 kJ/mol），表明 EM 热释放需克服的能垒较高，而与 WS-5/WS-12 凉味剂的活化能值接近^[9]。由于加热卷烟外部热源提供的能量显著高于各香料热释放过程的活化能值，从提升产品香气释放稳定性和逐口品质一致性的角度考虑，应适当选用表现活化能值较高的单体香料用于香精的设计；本研究组采用感官评价方法对比了单体香料 EM 和薄荷酮在加热卷烟中的感官表现，也发现活化能值较高的焦甜香料 EM 释放稳定性优于活化能值较低的凉味剂异薄荷酮和 L 薄荷酮。因此，在加热卷烟香精设计中还应关注各单体香料活化能值的高低搭配，在注重烟气释放稳定性的基础上提升香料的有效利用率和香气丰富性。此外，热力学参数值波动不大，表明升温速率对热释放过程进行的难易程度影响较小。

利用基于多升温速率的 KAS 法对 EM 在热释放率为 0.1~0.9 间的活化能进行计算，图 9 为不同热释放率时的 KAS 法线性拟合曲线，可见线性拟合效果较好 (R^2 均大于 0.994)，不同热释放率时的拟合方程及活化能值列于表 4。活化能总体介于 55.38~62.12 kJ/mol 之间，显著低于复杂生物质样品热分解过程的活化能值；活化能值随热释放率的增加而提高，但升高的幅度显著低于竹粉、菌糠等复杂生物质样品的热分解过程^[11,21]，表明 EM 热释放过程并不涉及复杂的化学反应，属于典型的蒸发转移过程。

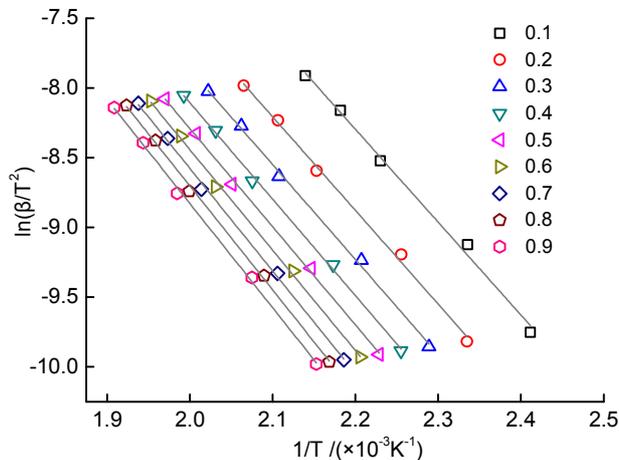


图 9 EM 热释放率为 0.1~0.9 时的 KAS 拟合曲线
Fig.9 KAS fitting curve of EM under heat release rate of 0.1~0.9

表 3 不同升温速率下 EM 的热释放动力学参数汇总
Tab.3 Thermodynamic parameters for the thermal release of EM under different heating rates

$\beta/ (^{\circ}\text{C}/\text{min})$	拟合方程	控制机理	R^2	$E/ (\text{kJ}/\text{mol})$	A/min^{-1}	$\Delta H/ (\text{kJ}/\text{mol})$	$\Delta G/ (\text{kJ}/\text{mol})$	$\Delta S/ (\text{kJ}/\text{mol}/\text{K})$
10	$y = -9770.06x + 8.86$	R1	0.9779	81.23	6.91×10^8	77.35	102.43	-0.045
20	$y = -9856.46x + 8.20$	R1	0.9749	81.95	7.18×10^8	77.94	99.68	-0.045
40	$y = -9910.05x + 7.27$	R1	0.9889	82.39	5.72×10^8	78.22	101.97	-0.047
60	$y = -9799.21x + 6.55$	R1	0.9787	81.47	4.10×10^8	77.23	102.90	-0.050
80	$y = -9972.67x + 6.46$	R1	0.9734	82.91	5.10×10^8	78.61	103.77	-0.049

表 4 基于 KAS 模型的 EM 热释放动力学拟合结果

Tab.4 Kinetic fitting results for the heat release of EM based on KAS model

转化率	拟合方程	R^2	E/ (kJ/mol)
0.1	$y=-6.6608x+6.3577$	0.9946	55.38
0.2	$y=-6.7162x+5.8981$	0.9966	55.84
0.3	$y=-6.8030x+5.7370$	0.9977	56.56
0.4	$y=-6.9143x+5.7230$	0.9981	57.49
0.5	$y=-7.0432x+5.7961$	0.9982	58.56
0.6	$y=-7.2016x+5.9610$	0.9981	59.87
0.7	$y=-7.3486x+6.1209$	0.9980	61.10
0.8	$y=-7.4539x+6.2057$	0.9983	61.97
0.9	$y=-7.4712x+6.1141$	0.9982	62.12

3 结论

利用 TG-DSC 技术研究了香料 EM 在不同升温速率下的热释放过程和动力学行为,结果表明,EM 的热释放过程包括加热熔融和蒸发转移两个吸热阶段,熔融反应峰值温度和结束温度均随升温速率的增加而线性升高,EM 的加热熔融过程符合 2/3 级反应动力学方程,熔融活化能值随升温速率的增加而降低,且与指前因子间存在动力学补偿效应。在 EM 加热释放阶段,提高升温速率显著增加了 T_{\max} 和 DTG_{\max} ,综合热释放指数 CRI 也随升温速率增加由 $4.58 \times 10^{-3} \%$ ($\text{min} \times \text{C}^2$) 增大至 $25.16 \times 10^{-3} \%$ ($\text{min} \times \text{C}^2$); 基于 Coats-Redfern 法的动力学分析表明一维相界面反应模型 R1 可较好的描述 EM 的热释放过程,各升温速率下的表观活化能 E 介于 $81.23 \sim 82.91 \text{kJ/mol}$ 之间; 基于 KAS 的动力学分析显示热释放活化能随转化率的增加而提高。本研究结果可为深入理解香料在加热状态下的释放过程提供思路与借鉴。

参考文献

- [1] 王乐, 王亚林, 李志强, 等. 电加热卷烟烟芯段温度分布和烟气关键成分逐口变化: 第 2 部分 模拟[J]. 烟草科技, 2021, 54(06): 58-64.
WANG Le, WANG Yalin, LI Zhiqiang, et al. Temperature distribution in tobacco section of an electrically heated cigarette and puff-by-puff releases of key smoke components: Part 2 Simulation[J]. Tobacco Technology, 2021, 54(06): 58-64.
- [2] 王乐, 王亚林, 李志强, 等. 电加热卷烟烟芯段温度分布和烟气关键成分逐口变化: 第 1 部分 实验[J]. 烟草科技, 2021, 54(03): 31-39.
WANG Le, WANG Yalin, LI Zhiqiang, et al. Temperature distribution in tobacco section of an electrically heated cigarette and puff-by-puff releases of key smoke components: Part 1 Experiments[J]. Tobacco Technology, 2021, 54(03): 31-39.
- [3] 王紫燕, 韩敬美, 袁大林, 等. 电加热卷烟和传统卷烟中凉味剂转移率比较[J]. 烟草科技, 2020, 53(10): 46-55.
WANG Ziyang, HAN Jingmei, YUAN Dalin, et al. Transfer rates of cooling agents in electrically heated cigarettes and combustible cigarettes[J]. Tobacco Technology, 2020, 53(10): 46-55.
- [4] Blazsó M, Babinszki B, Czégény Z, et al. Thermo-oxidative degradation of aromatic flavour compounds under simulated tobacco heating product condition[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 134: 405-414.
- [5] Czégény Z, Bozi J, Sebestyén Z, et al. Thermal behaviour of selected flavour ingredients and additives under simulated cigarette combustion and tobacco heating conditions[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 121: 190-204.
- [6] 司晓喜, 张凤梅, 朱瑞芝, 等. 6 种香料在加热条件下的释放迁移及对气溶胶理化特性的影响[J]. 轻工学报, 2021, 36(05): 67-75.
SI Xiaoxi, ZHANG Fengmei, ZHU Ruizhi, et al. Study on the release and migration of six flavourings under heating conditions and their effects on the physical and chemical properties of aerosols[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(05): 67-75.
- [7] 郑峰洋, 尹献忠, 李耀光, 等. 加热卷烟中 6 种烤甜香单体香料的逐口转移行为[J]. 烟草科技, 2021, 54(12): 46-52.
ZHENG Fengyang, YIN Xianzhong, LI Yaoguang, et al. Puff-by-puff transfer behaviors of six single flavors with roasted sweet aroma in heated tobacco products[J]. Tobacco Technology, 2021, 54(12): 46-52.
- [8] Mu Y, Peng Y, Tang X, et al. Experimental and Kinetic Studies on Tobacco Pyrolysis under a Wide Range of Heating Rates[J]. ACS Omega, 2022, 7(1): 1420-1427.
- [9] 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(05): 7-14.
WANG Yanzi, TANG Jianguo, MAO Juanfang, et al. Study on pyrolysis kinetics of 14 kinds of cooling agents[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2021, 27(05): 7-14.
- [10] Škvára F, Šesták J. Computer calculation of the mechanism and associated kinetic data using a non-isothermal integral method[J]. Journal of thermal analysis, 1975, 8(3): 477-489.
- [11] 张果, 岳先领, 杨婷, 等. 废弃香菇菌糠的热重-红外分析及热解动力学研究[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(24): 1-7.
ZHANG Guo, YUE Xianling, YANG Ting, et al. Thermal pyrolysis characteristics and kinetics study of waste mushroom bran by TG-FTIR technique[J]. Food Research and Development, 2021, 42(24): 1-7.
- [12] Lei Z, Wang S, Fu H, et al. Thermal pyrolysis characteristics and kinetics of hemicellulose isolated from Camellia Oleifera Shell[J]. Bioresource Technology, 2019, 282: 228-235.
- [13] Gao W, Chen K, Zeng J, et al. Thermal pyrolysis characteristics of macroalgae Cladophora glomerata[J]. Bioresource Technology, 2017, 243: 212-217.
- [14] 雷声, 赵英良, 杨乾栩, 等. 橙花醇- β -D-吡喃葡萄糖苷的热行为及热分解动力学[J]. 食品与机械, 2017, 33(07): 16-19.
LEI Sheng, ZHAO Yingliang, YANG Qianxu, et al. Thermal behavior and decomposition kinetics of nerol- β -D-glycoside[J]. Food & Machinery, 2017, 33(07): 16-19.
- [15] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
HU Rongzu, SHI Qizhen. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [16] 李秉擘, 罗一鸣, 雷伟, 等. DNP/DNTF 低共熔物的二元相图

- 及熔融动力学[J]. 含能材料, 2021, 29(04): 308-314.
LI Bingbo, LUO Yiming, LEI Wei, et al. Binary Phase Diagram and Melting Kinetics of DNP/DNTF Eutectic[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2021, 29(04): 308-314.
- [17] 陈玲, 徐瑞娟, 徐涛, 等. 甲基硝基胍基低共熔物的熔融动力学研究[J]. 含能材料, 2013, 21(06): 781-785.
CHEN Ling, XU Ruijuan, XU Tao, et al. Melting Kinetics of Eutectic Based on Methyl-nitroguanidine[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(06): 781-785.
- [18] 李润东, 池涌, 王雷, 等. 城市垃圾焚烧飞灰熔融动力学研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2002(05): 28-33.
LI Ruidong, CHI Yong, WANG Lei, et al. Kinetic study of MSW incineration fly ash melting by DSC-DTA[J]. Journal of Zhejiang University(Engineering Science), 2002(05): 28-33.
- [19] 秦国鑫, 李斌, 鲁端峰, 等. 烟草生物质燃烧特性与机理研究[J]. 烟草科技, 2015, 48(01): 76-81.
QIN Guoxin, LI Bin, LU Duanfeng, et al. Combustion property and mechanism of tobacco biomass[J]. Tobacco Technology, 2015, 48(01): 76-81.
- [20] Fan Y, Li L, Tippayawong N, et al. Quantitative structure-reactivity relationships for pyrolysis and gasification of torrefied xylan[J]. Energy, 2019, 188: 116119.
- [21] 张果, 岳凌宇, 叶建斌, 等. 基于 TG-FTIR 技术的竹粉热解特性及其动力学行为分析[J]. 轻工学报, 2021, 36(02): 74-82.
ZHANG Guo, YUE Lingyu, YE Jianbin, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics behavior analysis of bamboo powder using TG-FTIR[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(02): 74-82.

Kinetic analysis on the melting and release behavior of ethyl maltol under heating conditions

LIANG Miao¹, SHEN Xiaochen², WU Jia², XU Ruyan², WANG Rui², PAN Gaowei², RAO Xianli², SHI Huaibin²,
ZHANG Junsong¹, ZHENG Xiaoyun^{2*}

¹ College of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

² China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Nanjing 210019, China

Abstract: In order to investigate the thermal release behavior of solid flavor under heating condition, TG-DSC technique was adopted to analyze the thermal release behavior and kinetic process of ethyl maltol under different heating rates. The results showed that: (1) The thermal release process of ethyl maltol included two endothermic stages, including heated melting and evaporation transfer. The peak temperature and end temperature of heated melting reaction increased linearly with the increase of heating rate, and the end temperature was more affected by the heating rate. (2) The melting kinetics analysis showed that the melting process of ethyl maltol can be described by the 2/3-order reaction kinetic equation. The melting activation energy E_a decreased with the increase of heating rate, and there was a kinetic compensation effect between E_a and pre-exponential factor A . (3) The T_{max} and DTG_{max} during the thermal release stage of ethyl maltol increased significantly with the increase of heating rate. And the comprehensive release index also increased linearly from $4.58 \times 10^{-3}\% / (\text{min} \times ^\circ\text{C}^2)$ to $25.16 \times 10^{-3}\% / (\text{min} \times ^\circ\text{C}^2)$ with the increase of heating rate. This indicated that the increased heating rate improved the thermal release rate and comprehensive release characteristics of ethyl maltol. (4) The kinetic analysis based on Coats-Redfern method showed that the one-dimensional phase interface reaction model can be used to describe the thermal release process of ethyl maltol. The apparent activation energies under different heating rates were between 81.23-82.91 kJ/mol with small fluctuation. And the KAS kinetic analysis showed that the activation energy increased with the increase of heat release rate.

Keywords: ethyl maltol; melting kinetics; thermal release; thermogravimetric analysis; differential scanning calorimetry

*Corresponding author. Email: zhengxy@jszygs.com