

引用格式:

胡超, 冯衍闯, 刘金仓, 赵文康, 董振山, 梁森, 张峻松, 务文涛. 糠醛和香兰素的加热释放特性及动力学分析[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2023, 49(5): 516–520.

HU C, FENG Y C, LIU J C, ZHAO W K, DONG Z S, LIANG M, ZHANG J S, WU W T. Heating release characteristics and kinetic analysis of the furfural and vanillin[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2023, 49(5): 516–520.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



糠醛和香兰素的加热释放特性及动力学分析

胡超¹, 冯衍闯², 刘金仓¹, 赵文康¹, 董振山¹, 梁森², 张峻松², 务文涛^{1*}

(1.广西中烟工业有限责任公司, 广西 南宁 530000; 2.郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 测定加热卷烟常用香料糠醛和香兰素在不同升温速率(10、20、40 °C/min)由 30 °C 升至 350 °C 的热重数据, 运用 3 种非等温热分析方法(Coats-Redfern 法(CR)、Kissinger-Akahira-Sunose 法(KAS)、Flynn-Wall-Ozawa 法(FWO))拟合糠醛和香兰素的热释放过程, 采用管式炉和气相色谱质谱联用仪确定糠醛和香兰素的热释放产物。结果表明: 糠醛有 2 个失重阶段, 香兰素有 1 个失重阶段; 随着加热温度从 30 °C 提高至 350 °C, 糠醛的热释放特性指数由 2.54×10^{-3} 增加至 3.19×10^{-2} , 香兰素的热释放特性指数由 3.21×10^{-4} 增加至 5.63×10^{-3} ; 基于多升温速率 KAS 和 FWO 的动力学分析显示, 转化率为 0.7 时, 糠醛的活化能最高, 转化率为 0.8 时, 香兰素活化能最高, KAS 法所得糠醛和香兰素的平均活化能分别为 86.26 kJ/mol 和 84.89 kJ/mol, FWO 法所得糠醛和香兰素的平均活化能分别为 88.72 kJ/mol 和 89.09 kJ/mol; 基于 CR 法的动力学分析表明, 三维扩散模型 D3 可较好地描述糠醛和香兰素的热释放过程。

关键词: 糠醛; 香兰素; 热释放; 热重分析; 动力学

中图分类号: TS426

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2023)05-0516-05

Heating release characteristics and kinetic analysis of the furfural and vanillin

HU Chao¹, FENG Yanchuang², LIU Jincang¹, ZHAO Wenkang¹, DONG Zhenshan¹,
LIANG Miao², ZHANG Junsong², WU Wentao^{1*}

(1.China Tobacco Guangxi Industrial Co. Ltd, Nanning, Guangxi 530000, China; 2.College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450001, China)

Abstract: The thermogravimetric data of the furfural and vanillin were measured from 30 °C to 350 °C at different heating rates of 10, 20, 40 °C/min. Three non-isothermal thermal analysis methods of CR, KAS, and FWO were used to fit the heat release process of the furfural and vanillin. The heat release products of the furfural and vanillin were determined by tube furnace and GC. The results showed that the furfural had 2 weight loss stages and the vanillin had 1 weight loss stage. As the heating temperature increased from 30 °C to 350 °C, the heat release characteristic index of the furfural increased from 2.54×10^{-3} to 3.19×10^{-2} , and that of the vanillin increased from 3.21×10^{-4} to 5.63×10^{-3} . The kinetic analysis based on multi-heating rate KAS and FWO showed that the activation energy of furfural was the highest at the conversion rate of 0.7, and that of the vanillin was the highest at the conversion rate of 0.8. The average activation energy of furfural and the vanillin obtained by KAS method was 86.26 kJ/mol and 84.89 kJ/mol, respectively. The average activation energies of furfural and vanillin obtained by FWO method were 88.72 kJ/mol and 89.09 kJ/mol, respectively. The kinetic analysis based on CR method shows that the thermogravimetric processes of furfural and vanillin can be well described by three-dimensional diffusion model of D3.

Keywords: furfural; vanillin; thermal release; thermogravimetric analysis; kinetic

收稿日期: 2022-12-14

修回日期: 2023-07-18

基金项目: 广西中烟工业有限责任公司项目(2021450000340008)

作者简介: 胡超(1979—), 男, 河南南阳人, 硕士, 工程师, 主要从事卷烟产品开发研究, 27900945@qq.com; *通信作者, 务文涛, 硕士, 工程师, 主要从事卷烟产品开发研究, wwt327@126.com

加热卷烟是通过可控的方式在不引发燃烧的低温范围内加热烟草材料, 释放含有烟碱的气溶胶来满足消费者需求的新型烟草制品。与传统卷烟相比, 加热卷烟虽因其低温不燃烧的特点, 主流烟气有害成分释放量降幅可达 80% 以上^[1-2], 但存在香气丰富感和口感体验差的问题。通过加香、加料弥补加热卷烟香气不足, 是改善其感官质量的重要手段, 而香精、香料在加热状态下的释放特性是影响其应用效果的关键。

糠醛和香兰素是加热卷烟中应用较为广泛的 2 种香料^[3-4], 都具有赋予加热卷烟风格特征、修饰衬托烟香、柔和烟气、降低刺激性的作用。司晓喜等^[5]对比应用于加热卷烟中的不同原料稠浆法再造烟叶的气溶胶释放特性, 发现糠醛在以晒黄烟为原料的再造烟叶中生成量最高, 而在以白肋烟和晒红烟为原料的再造烟叶中生成量极低。许晓黎等^[6]研究加热不燃烧条件下添加香兰素的烟草薄片的热裂解特性, 发现香兰素在加热不燃烧卷烟中的迁移率较高, 可达 99.54%。目前大多研究着重于香料在加热卷烟的释放迁移行为, 缺少对香料自身(包括糠醛和香兰素)的热释放特性及释放动力学的报道^[7], 明确糠醛和香兰素的热释放特性对后续研究有重要意义。

笔者采用热重分析技术^[8]测定糠醛和香兰素的热重数据, 运用 3 种动力学拟合方法(Coats-Redfern 法(CR)、Kissinger-Akahira-Sunose 法(KAS)和 Flynn-Wall-Ozawa 法(FWO))拟合糠醛和香兰素的动力学行为, 并采用管式炉和气相色谱质谱联用仪(GC-MS)确定糠醛和香兰素加热过程中的释放产物, 以期为糠醛和香兰素在加热卷烟中的应用提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

糠醛和香兰素, 纯度均大于 99%, 北京百灵威科技有限公司产品。

1.2 方法

1.2.1 糠醛和香兰素的热释放特性及动力学分析

分别称取 10 mg 糠醛和香兰素, 采用 STA449F5 同步热分析仪(德国 NETZSCH 公司)进行热重分析。分别以 10、20、40 °C/min 升温速率由

30 °C 升至 350 °C, 载气为高纯氮气, 载气流量为 70 mL/min, 采集升温过程中的热重数据。

采用切线法^[9]处理糠醛和香兰素的热重(TG)及微分热重曲线(DTG), 得到热释放特性参数。采用热释放特性指数 $D^{[10-11]}$ 来表征糠醛和香兰素的热释放反应特性。 D 值越大, 表明样品的热释放特性越好, 热释放反应越容易进行。

采用 KAS、FWO 和 CR 法^[12-14]对糠醛和香兰素的热重数据进行拟合。对于多升温速率模型 KAS 和 FWO 法, 在不同的升温速率下, 确定相同的热释放转化率(α), 根据线性拟合后的曲线斜率计算反应活化能(E)。

基于 CR 模型获得的动力学参数(表 1)计算样品热释放过程中的焓变(ΔH)、吉布斯自由能(ΔG)及熵变(ΔS)等热力学参数^[15-17]。

表 1 CR 法反应机理函数表达式
Table 1 Commonly used reaction mechanism function expressions by CR

控制机制	符号	$G(\alpha)$
扩散模型	一维扩散(D1)	α^2
	二维扩散(D2)	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
	三维扩散(D3)	$[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^2$
相边界反应	平板对称(R1)	α
	圆柱对称(R2)	$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$
	球形对称(R3)	$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$

1.2.2 糠醛和香兰素加热释放产物的确定

在氮气流量为 200 mL/min 的条件下持续吹扫管式炉 10 min。分别称取 0.05 g 糠醛和香兰素, 置于石英舟上并将石英舟放入石英管中, 继续氮气吹扫 2 min, 之后串联 2 个五联瓶(瓶中溶剂为 30 mL 二氯甲烷), 在 20 °C/min 的升温条件下由 30 °C 升温至 350 °C。混合 2 个五联瓶中的溶液, 过膜, 进行 GC-MS 分析。

气相色谱条件: 5% 苯基-甲基聚硅氧烷色谱柱(HP-5MS, 60 m×250 μ m×0.25 μ m); 升温程序, 初始温度 50 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 升至 280 °C, 保持 15 min; 进样口温度, 280 °C; 进样量 1 μ L; 分流比 15 : 1。

质谱条件: 传输线温度 280 °C; 电离方式 EI; 离子源温度 230 °C; 四级杆温度 150 °C; 采集模式全扫描。

2 结果与分析

2.1 糠醛和香兰素的热释放特性

糠醛和香兰素在不同升温速率下的热重曲线(TG)和微分热重曲线(DTG)如图 1 所示。从图 1 可知,糠醛的热释放分为 2 个阶段:第 1 阶段为 50~100 °C;第 2 阶段为 >100~180 °C。之后糠醛的 TG 和 DTG 曲线基本平稳。香兰素的热释放仅有 1 个主要失重阶段,发生在 170~300 °C。常压状态下,糠醛的沸点为 162 °C,香兰素的沸点为 285 °C,两者的热释放主要是在沸点周围进行的。此外,随着升温速率的加快,糠醛和香兰素的 TG 曲线向高温端移动,DTG 曲线上热释放速率的峰值温度呈上升趋势。

采用切线法得到不同升温速率下糠醛和香兰素的热释放特性参数,列于表 2。结果表明,糠醛和香兰素的初始温度、峰值温度、最大失重速率和平均失重速率均随着升温速率的提高而增加。随着升温速率的增加,糠醛的峰值温度的变化趋势与初始温度一致,具有明显的线性关系($y=0.66x+64.77$, $R^2=0.97$),香兰素的也是如此($y=0.86x+60.97$, $R^2=0.99$)。此外,随着升温速率的提高,糠醛的残留率从 2.19%增加至 8.78%。糠醛虽广泛应用于加热卷烟中,但由于糠醛的热释放较早,热释放特性指数较大,应用于加热卷烟中易造成释放不均匀现象,因而卷烟配方应采用其他手段改善其热释放特性。

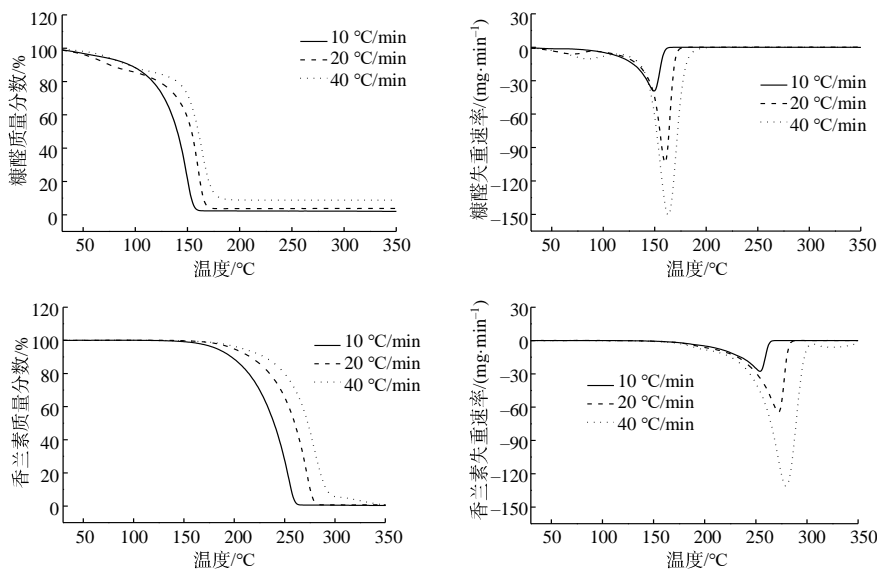


图 1 不同升温速率下糠醛和香兰素的质量分数和失重速率

Fig.1 The curve of mass fraction and weight loss rate of furfural and vanillin dependent on the temperature at different heating rates

表 2 不同升温速率下糠醛和香兰素的热释放特性参数

Table 2 Heat release characteristics of furfural and vanillin at different heating rates

香料	升温速率/ (°C·min ⁻¹)	初始温度/ °C	峰值温度/ °C	半峰宽温度/ °C	最大失重速率/ (mg·min ⁻¹)	平均失重速率/ (mg·min ⁻¹)	热释放特性指数	残留率/ %
糠醛	10	127.11	149.20	20.84	-3.89	-2.59	2.54×10^{-3}	2.19
	20	145.87	160.63	14.38	-10.24	-6.72	2.04×10^{-2}	3.77
	40	146.65	163.08	20.68	-14.89	-10.61	3.19×10^{-2}	8.78
香兰素	10	223.95	254.32	27.41	-2.74	-1.84	3.21×10^{-4}	0.51
	20	246.03	274.80	25.22	-6.44	-4.48	1.69×10^{-3}	0.72
	40	254.12	279.90	28.59	-12.93	-8.86	5.63×10^{-3}	0.38

2.2 糠醛和香兰素的热动力学

2.2.1 KAS 法和 FWO 法拟合的热释放特性

采用 KAS 法和 FWO 法对糠醛和香兰素热释放过程中不同转化率 α 下的线性关系进行拟合,结果

(表 3)表明,糠醛和香兰素在转化率为 0.2~0.9 时,线性关系良好,相关系数为 0.813 8~0.994 2。根据拟合曲线的斜率求得糠醛和香兰素在不同转化率下的活化能(表 3),当糠醛转化率为 0.7 时,糠醛的活化能最高;转化率为 0.8 时,香兰素的活化能最

高。这种活化能随着转化率变化而变化,说明糠醛和香兰素的热释放属于多步复杂反应^[18]。采用平均值来表征糠醛和香兰素的活化能,KAS 法和 FWO 法所得糠醛的平均活化能分别为 86.26 kJ/mol 和 88.72 kJ/mol,香兰素的平均活化能分别为 84.89 kJ/mol 和 89.09 kJ/mol。

表 3 KAS 法和 FWO 法拟合的糠醛和香兰素热释放的活化能和决定系数
Table 3 Activation energy and correlation coefficient of furfural and vanillin obtained by KAS and FWO methods

香料	α	活化能/(kJ·mol ⁻¹)		决定系数		香料	α	活化能/(kJ·mol ⁻¹)		决定系数	
		KAS	FWO	KAS	FWO			KAS	FWO	KAS	FWO
糠醛	0.2	66.61	69.70	0.813 8	0.844 2	香兰素	0.2	72.86	77.26	0.967 9	0.973 7
	0.3	75.82	78.62	0.993 3	0.994 2		0.3	76.03	80.45	0.960 1	0.967 1
	0.4	83.71	86.22	0.924 8	0.935 2		0.4	80.51	84.83	0.958 8	0.965 8
	0.5	91.86	94.04	0.890 8	0.904 7		0.5	86.19	90.31	0.953 6	0.961 2
	0.6	94.97	97.05	0.900 0	0.912 6		0.6	89.28	93.33	0.950 5	0.958 5
	0.7	104.12	105.81	0.965 4	0.969 5		0.7	91.88	95.86	0.951 5	0.959 2
	0.8	101.99	103.84	0.966 6	0.970 6		0.8	93.37	97.35	0.966 6	0.971 8
	0.9	71.02	74.51	0.981 4	0.985 0		0.9	89.02	93.29	0.990 3	0.991 8
	平均值	86.26	88.72	0.929 5	0.939 5		平均值	84.89	89.09	0.962 4	0.968 6

2.2.2 CR 法拟合的热释放特性

由表 4 可知,CR 法三维扩散模型 D3 可较好地描述糠醛和香兰素在不同升温速率下的热释放过程,相关系数 R^2 均在 0.970 0 以上。随着升温速率的增加,糠醛的 E 由 157.900 5 kJ/mol 增加至 240.240 8 kJ/mol,指前因子 A 由 $5.54\times10^{18}/\text{min}$ 增加至 $1.14\times10^{28}/\text{min}$,而香兰素的 E 和 A 几乎不变,这表明升温速率的变化几乎不影响香兰素热释放反应的难易程度。

由表 4 可知,糠醛和香兰素的 ΔH 与其 E 的变化趋势一致。同时,糠醛和香兰素热释放过程的 ΔH 均为正值,说明两者的热释放过程均以吸热反应为主。香兰素的 ΔG 明显高于糠醛的,这说明香兰素的热释放反应更难进行,这与上述热释放特性分析结果一致。糠醛和香兰素热释放过程的 ΔS 均为正值,说明香料的热释放过程符合熵增原理,产物体系的整体混乱度增加。

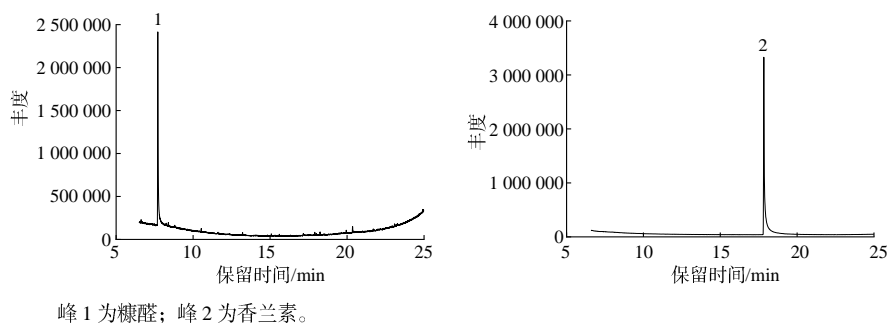
表 4 CR 法拟合的糠醛和香兰素热释放的动力学和热力学参数
Table 4 Kinetic and thermodynamic parameters of furfural and vanillin obtained by CR method

香料	升温速率/ (°C·min ⁻¹)	反应模型	拟合方程	R^2	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
糠醛	10	D3	$y=-18\,992.12x+31.00$	0.978 6	157.900 5	5.54×10^{18}	154.389 1	74.150 4	0.145 0
	20	D3	$y=-23\,126.88x+39.02$	0.976 7	192.276 9	4.08×10^{22}	188.670 4	93.654 4	0.219 0
	40	D3	$y=-28\,895.94x+50.64$	0.969 5	240.240 8	1.14×10^{28}	236.614 0	95.598 7	0.323 3
香兰素	10	D3	$y=-24\,885.29x+33.31$	0.973 8	206.896 3	7.28×10^{19}	202.518 4	111.293 6	0.164 8
	20	D3	$y=-24\,228.92x+30.25$	0.977 6	201.439 2	6.64×10^{18}	196.883 6	117.660 9	0.144 6
	40	D3	$y=-24\,700.48x+29.88$	0.971 1	205.359 8	9.37×10^{18}	200.761 7	119.265 8	0.147 4

2.3 糠醛和香兰素的热释放产物

考虑到升温速率未对糠醛、香兰素的 DTG 曲线峰数和反应模型产生影响,认为升温速率对两者热释放产物的种类不造成影响,因此选择 20 °C/min 的

升温速率下两者的热释放产物进行分析,结果如图 2 所示。由图 2 可知,糠醛和香兰素的热释放产物都为其本身,因此糠醛和香兰素在 350 °C 下的热释放均以原型蒸发为主。



峰 1 为糠醛；峰 2 为香兰素。

图 2 糠醛和香兰素热释放产物的丰度变化

Fig.2 The curves of thermal release products dependent on the retention time for furfural and vanillin

3 结论

对比不同升温速率下糠醛和香兰素的热释放行为、动力学行为和热释放产物，得出以下结论：

1) 糠醛有 2 个失重阶段，香兰素有 1 个失重阶段，热释放均表现为原型蒸发转移，产物中不含其热分解成分；2) 提高升温速率有助于糠醛和香兰素的热释放，香兰素的热释放特性指数由 3.21×10^{-4} 增加至 5.63×10^{-3} ，糠醛的热释放特性指数由 2.54×10^{-3} 增加至 3.19×10^{-2} ，对糠醛的热释放完全性产生负面影响；3) CR 法拟合结果表明，D3 扩散模型可较好描述糠醛和香兰素的热释放过程；4) KAS 法和 FWO 法拟合结果表明，糠醛的转化率为 0.7 时活化能最高，香兰素的转化率为 0.8 时活化能最高。

参考文献：

- [1] POYNTON S, SUTTON J, GOODALL S, et al. A novel hybrid tobacco product that delivers a tobacco flavour note with vapour aerosol(Part 1): product operation and preliminary aerosol chemistry assessment[J]. Food and Chemical Toxicology, 2017, 106: 522–532.
- [2] 郭林青, 梁坤, 黄玉川, 等. 薄荷型微胶囊在加热卷烟中的应用研究[J]. 轻工科技, 2021, 37(11): 17–19.
- [3] 姬小明, 李冰洁, 于建军, 等. 早金莲花挥发油的提取及卷烟加香[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2011, 37(3): 342–345.
- [4] 马骥, 常宇, 付磊, 等. 功能性香精添加前后烟丝挥发性成分变化及对感官品质的影响[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2012, 27(2): 31–36.
- [5] 司晓喜, 唐石云, 朱瑞芝, 等. 不同原料稠浆法再造烟叶加热卷烟的气溶胶释放特性[J]. 中国烟草学报, 2021, 27(6): 1–9.
- [6] 许晓黎, 马晓龙, 雷萍, 等. 热裂解气相色谱质谱法研究香兰素在加热不燃烧卷烟中的转移行为[J]. 纸和造纸, 2019, 38(5): 33–36.
- [7] 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): 7–14.
- [8] 田宜水, 王茹. 基于多升温速率法的典型生物质热解动力学分析[J]. 农业工程学报, 2016, 32(3): 234–240.
- [9] 赵璐涵, 何选明, 李昊, 等. 改质长焰煤与松木共热解协同效应及动力学分析[J]. 煤炭转化, 2019, 42(5): 9–17.
- [10] 曾武勇, 金晶, 张号, 等. 两种典型污泥热解特性及动力学机理[J]. 燃烧科学与技术, 2013, 19(6): 544–548.
- [11] XIE X, ZHAO Y, QIU P H, et al. Investigation of the relationship between infrared structure and pyrolysis reactivity of coals with different ranks[J]. Fuel, 2018, 216: 521–530.
- [12] 范方硕, 孙启坤, 常天浩, 等. 废旧 PP/PE 混合塑料热解动力学研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(5): 7–12.
- [13] 南玮, 吴爱军. 阻燃电缆的热解动力学及反应机理研究[J]. 消防科学与技术, 2022, 41(1): 123–127.
- [14] 陶亚东. 长焰煤洗选对其热解反应性影响研究[J]. 煤炭工程, 2022, 54(9): 162–167.
- [15] LEI Z H, WANG S D, FU H C, et al. Thermal pyrolysis characteristics and kinetics of hemicellulose isolated from *Camellia oleifera* Shell[J]. Bioresource Technology, 2019, 282: 228–235.
- [16] 李沐杉, 田宜水, 胡二峰, 等. 沼渣热解动力学、热力学分析及热解产物特性研究[J]. 太阳能学报, 2022, 43(6): 226–233.
- [17] 周园芳, 欧阳少波, 熊道陵, 等. 油菜壳热解反应动力学和热力学研究[J]. 煤质技术, 2021, 36(6): 84–92.
- [18] 刘文涛, 王超. 胶原/甘油与胶原/异丙醇共混溶液的热行为比较 I. 基于多重升温速率的“无模式函数法”动力学分析[J]. 中国皮革, 2019, 48(11): 1–6.

责任编辑：罗慧敏

英文编辑：吴志立