

加热非燃烧烟草薄片的热解特征研究

Study on pyrolysis characteristic of the heat-not-burn reconstituted tobacco

马鹏飞¹ 李巧灵¹ 林 凯¹ 黄惠贞¹ 刘秀彩¹

MA Peng-fei¹ LI Qiao-ling¹ LIN Kai¹ HUANG Hui-zhen¹ LIU Xiu-cai¹

刘泽春¹ 谢 卫¹ 刘 静² 李跃锋¹

LIU Ze-chun¹ XIE Wei¹ LIU Jing² LI Yue-feng¹

(1. 福建中烟工业有限责任公司技术中心, 福建 厦门 361022;

2. 中烟施伟策〔云南〕再造烟叶有限公司, 云南 玉溪 653100)

(1. Technology Center, China Tobacco Fujian Industrial Co., Ltd., Xiamen, Fujian 361022, China;

2. China Tobacco Schweitzer, Yuxi, Yunnan 653100, China)

摘要:采用热重技术结合标准均方根误差,研究8种烟草薄片、3种非烟草纤维以及烟草自身纤维的热解特性及差异度。结果表明:传统卷烟用薄片的热重曲线与加热非燃烧烟草薄片的热重曲线存在很大的差异,热解差异度为37.97%。主要表现在加热非燃烧烟草薄片的热重曲线上增加了1个保润剂的峰,且水分、提取液和木质素的含量相对较高,而半纤维素、纤维素和残留物的质量明显较低。

关键词:加热非燃烧;烟草薄片;热重分析技术;热解特征;热解差异

Abstract: In order to study the pyrolysis characteristic of the heat-not-burn reconstituted tobacco, eight kinds of reconstituted tobacco, three kinds of non-tobacco fiber and tobacco own fiber were tested by TGA (Thermogravimetric Analyzer) technology, and the resulting DTG (Derivative Thermogravimetry) data were analyzed by NRMSE (normalized root mean squared error) to calculate the pyrolysis difference degree. The results showed that the pyrolysis behavior of the reconstituted tobacco used in heat-not-burn cigarettes was much different from that in traditional cigarettes and the pyrolysis difference degree was 37.97%. There was an additional peak in DTG curve of the reconstituted tobacco used in heat-not-burn cigarettes, which can be attribute to the humectants. Compared with the reconstituted tobacco used in traditional cigarettes, the contents of water, extracting solution and lignin were relatively higher, and the contents of hemicellulose and cellulose were obviously lower in the reconstituted tobacco used in heat-not-burn cigarettes.

基金项目:马鹏飞,男,福建中烟工业有限责任公司工程师,硕士。

作者简介:李巧灵(1984—),女,福建中烟工业有限责任公司工程师,博士。E-mail: lql10684@fjtict.cn

李跃锋(1976—),男,福建中烟工业有限责任公司高级工程师,硕士。E-mail: lyf10495@fjtict.cn

收稿日期:2018-01-08

ted tobacco used in heat-not-burn cigarettes.

Keywords: heat-not-burn; reconstituted tobacco; thermogravimetric analyzer technology; pyrolysis characteristic; pyrolysis difference

加热非燃烧烟草制品通过控制内在烟草材料的温度使其处于非燃烧的状态以实现低害的目的,在日趋严峻的控烟环境下显示了其相对于传统卷烟的竞争力。近年来国外新型烟草制品研究正在快速兴起,以 Ploom、IQOS、Glo、Revo 产品等为代表,尤其是以 IQOS 为代表的加热非燃烧烟草制品已成为成功典例。

中国烟草行业按照“高起点、超常规、跨越式”的理念,正加快推进新型烟草制品研发创新的战略布局,也陆续展开了针对加热非燃烧烟草制品的相关技术研究。刘珊等^[1]对加热非燃烧烟草制品进行了剖析,主要包括其组成结构,烟草材料的化学组分以及加热非燃烧状态下的烟气组分。杨继等^[2]对“Eclipse”的碳棒、卷烟纸和烟草材料分别进行了热重/差热分析。霍现宽等^[3]研究了不同的烟叶原料在加热非燃烧状态下的烟气香味成分释放特征。李巧灵等^[4]研究了烟草热解燃烧过程中不同温度段的香味成分释放变化。唐培培等^[5]和胡安福等^[6]研究了甘油和丙二醇对烟叶热性能及加热状态下烟气释放的影响。周顺等^[7]研究了低温加热状态下烤烟气溶胶释放量及其影响因素。上述研究分析了加热非燃烧烟草制品的特点,并从不同的角度为此类产品的研发提供思路,但还需继续拓展相关的研究以支撑该类烟草制品的研发。

目前,针对加热非燃烧烟草制品与传统卷烟的对比研究主要集中于有害成分的释放^[8-13],关于两者所使用的烟草薄片热解差异及进行差异度量化分析的报道较少,对于加热非燃烧烟草制品使用的薄片特别是薄片配方研究意义有限。

但是烟草薄片是加热非燃烧烟草制品的核心材料,其原料的类型、用量和生产工艺将决定烟草薄片的热物性、涂布量以及热解特性等,这些因素将影响加热非燃烧烟草制品在加热状态下的烟气量、烟气状态以及烟气成分组成,并最终对感官质量造成影响。本研究针对加热非燃烧烟草制品中的加热非燃烧薄片与传统卷烟用薄片进行热重分析,结合标准均方根误差量化评价热解差异度来分析加热非燃烧烟草薄片的热解特征,旨在为加热非燃烧烟草薄片的研究开发提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

加热非燃烧烟草薄片 1~4、传统卷烟用薄片 5~8 和烟草薄片生产使用的竹纤维、草纤维、木纤维、烟草纤维;福建中烟工业有限责任公司。其中样品 5 和 6 保证烟草薄片的原料配方一致,改变香精香料的配方;样品 7 和 8 保证香精香料的配方一致,改变烟草薄片的纤维原料配方。

1.1.2 主要仪器

同步热分析仪:NETZSCH STA 449 F3 TG-DTA/DSC 型,德国耐驰公司。

1.2 方法

1.2.1 热重分析方法 将 1.1.1 所述样品分别研磨成粉过 80~100 目筛,称取适量烟粉进行热重试验,在 100 mL/min 流量的 N_2 吹扫气下,采用非等温条件,将样品从室温升至 800 K,升温速率均为 10 K/min,得到 DTG(Derivative Thermogravimetry)曲线。

1.2.2 热解差异度计算方法 根据文献[14],热重试验具有较高的重复性,即试验条件造成的误差明显小于烟草样品之间的差异,因此可采用标准均方根误差来评价烟草样品之间的热解差异度。

当两个薄片样品的 DTG 曲线完全一致时,其 DTG 曲线上的数据点应满足 $Y=X$ 的线性方程,而当两个薄片样品的 DTG 曲线不一致时,则 DTG 曲线上的数据点会偏离 $Y=X$ 的线性方程。标准均方根误差是指 X 与 Y 的标准化平均偏差程度,值越接近 0,则表明目标薄片样品与基准薄片样品的 DTG 曲线数据点之间的平均偏差越小且离散程度越小,其目标薄片样品的热解特征与基准薄片样品的越接近,其表达式为:

$$NRMSE = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [(dm/dt)_i^{\text{目标}} - (dm/dt)_i^{\text{基准}}]^2}{\sum_{i=1}^N [(dm/dt)_i^{\text{基准}}]^2}}, \quad (1)$$

式中:

$NRMSE$ ——样品之间的热解差异度,%;

N ——在 373~873 K 时 TGA 记录点个数;

i ——第 i 个点的数据;

t ——时间,min;

m ——在 t 时刻样品的质量百分比,%;

$(dm/dt)_i^{\text{目标}}$ ——目标薄片样品的质量损失率,%/min;

$(dm/dt)_i^{\text{基准}}$ ——基准薄片样品的质量损失率,%/min。

1.2.3 数据分析方法 在 Origin 8.5 软件中对样品的 DTG 曲线进行分峰处理。通过 DTG 曲线 373~800 K 上的拐点确定峰的位置和个数,通过高斯分峰的拟合方法,可得到各个峰的面积,各个峰所代表的主要成分占样品的质量分数 W_i 可表示为:

$$W_i = (100\% - H - R) \times \left(\frac{A_i}{\sum A_i} \right), \quad (2)$$

式中:

W_i ——主要成分 i 的质量分数,%;

H ——水分质量分数(可由热重数据 373 K 之前的质量分数损失得到),%;

R ——残留质量分数(可由热重数据最终的残留质量分数得到),%;

A_i ——主要成分 i 单峰的面积。

2 结果与分析

2.1 加热非燃烧烟草制品用薄片的热解差异

图 1 展示了 4 种加热非燃烧烟草薄片的 DTG 曲线。从图 1 可以看出,这 4 种薄片样品的 DTG 曲线基本一致,推测这 4 种薄片样品所使用的原料配比基本相似,差别主要在外加的香精香料配方不同。利用热解差异度计算方法,以薄片 1 为基准,分别计算 2~4 薄片样品与 1 的差异度,结果见表 1。从表 1 可以看出,这 4 个样品之间的热解差异较小,最大的差异度仅为 5.57%。

2.2 传统卷烟用薄片的热解差异

对 4 种传统卷烟用薄片进行热重试验,热重曲线 DTG 见图 2。从图 2 可以看出,样品 5 和 6 的热重曲线基本相似,

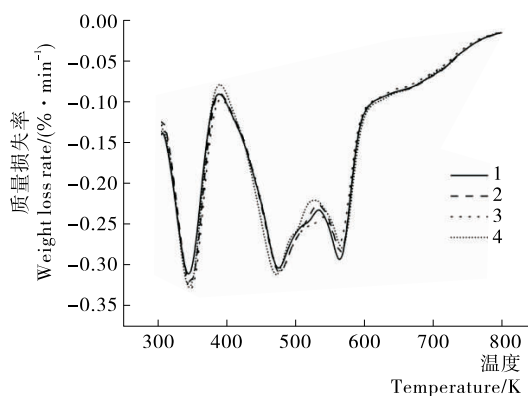


图 1 4 种加热非燃烧烟草薄片热重 DTG 曲线

Figure 1 The DTG curves of four kinds of heat-not-burn reconstituted tobacco

表 1 4 种加热非燃烧烟草薄片的热解差异度

Table 1 Pyrolysis difference degree values of four kinds of heat-not-burn reconstituted tobacco

样品	1	2	3	4
热解差异度/%	0.00	2.59	4.42	5.57

经计算二者之间的热解差异度为 4.43%,与 4 种加热非燃烧烟草薄片之间的热解差异度接近,因为样品 5 和 6 保证烟草薄片的原料配方一致,仅改变香精香料的配方。样品 7 和 8 的热重曲线在峰值 560 K 附近的峰存在较大的差异,经计算二者之间的热解差异度为 14.36%,样品 7 和 8 保证香精香料的配方一致,仅改变烟草薄片的纤维原料配方。为了进一步分析这种差异出现的主要原因,分别对烟草薄片中所使用外加纤维进行热重试验,包括竹纤维、草纤维、木纤维和烟草浆料纤维,热重曲线 DTG 见图 3。从图 3 可以看出,竹纤维、草纤维和木纤维都只出现了 1 个单峰,说明其组分含量单一且主要是纤维素,而烟草浆料纤维的 DTG 曲线则是一个多峰组合的结果,说明其组分含量相对复杂。竹纤维的热解速率最快,而草纤维的热解速率最慢,木纤维的热解速率居中,三者的峰值温度均在 590 K 附近,由于烟草薄片在制造过程中加入了助燃剂,因此对应外加纤维在烟草薄片中的峰值温度从 590 K 向 560 K 低温偏移,又由于样品 8 中降低了竹纤维的用量并相应增加了木纤维的用量,因此样品 8 在 560 K 附近的峰对应的热解速率明显降低。从以上的分析可以看出,热重曲线可以反映出草薄片中原料配方的差别,这为后续的研究提供了依据。

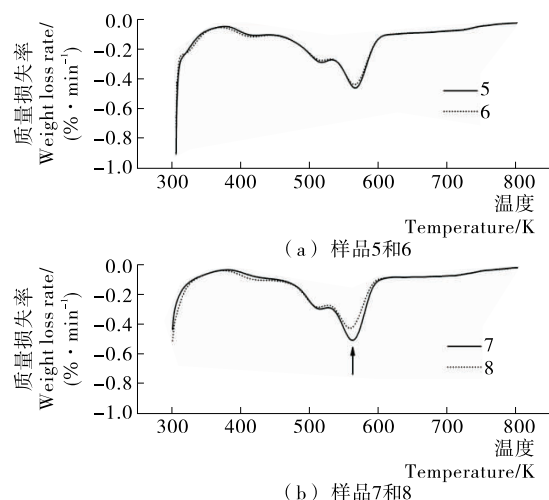


图 2 4 种传统卷烟用薄片热重 DTG 曲线

Figure 2 The DTG curves of four kinds of reconstituted tobacco used in traditional cigarettes

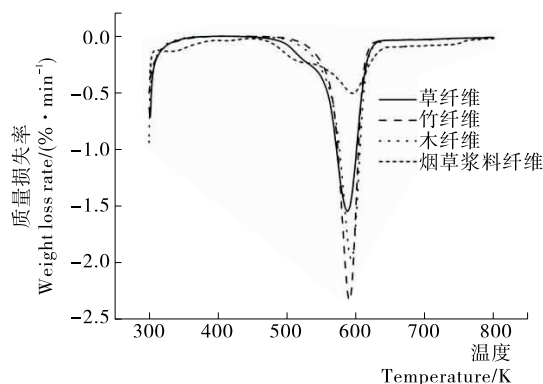


图 3 烟草薄片用纤维的热重 DTG 曲线

Figure 3 The DTG curves of the fibers used in reconstituted tobacco

2.3 加热非燃烧烟草薄片与传统卷烟用薄片的热解差异

由于样品 1~4 的热重曲线基本相似,因此本研究针对加热非燃烧烟草薄片样品 1 和传统卷烟用烟草薄片样品 8 做具体分析,见图 4。从图 4 可以看出,传统卷烟用薄片的热重 DTG 曲线与加热非燃烧烟草薄片的热重 DTG 曲线存在很大的差异,经计算二者之间的热解差异度为 37.97%。

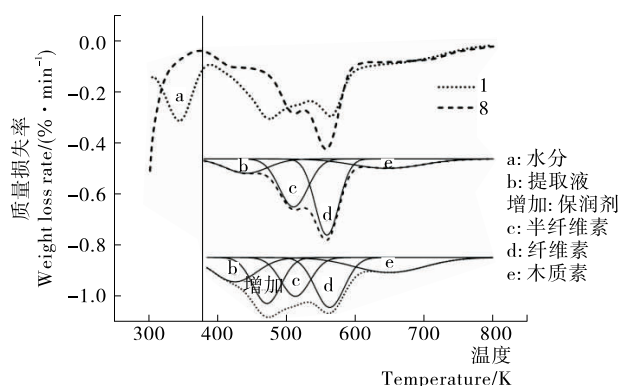


图 4 加热非燃烧烟草薄片与传统卷烟用薄片的热重 DTG 曲线

Figure 4 The DTG curves of the reconstituted tobacco used in the heat-not-burn tobacco and traditional cigarette

由于烟草薄片组成的复杂性,相同温度下会发生多种组分的同时热解,因此根据薄片各组分的解热特性,对 373~800 K 的热重 DTG 曲线进行高斯分峰处理(见图 4),每个峰只代表烟草薄片某种主要成分的热解。在 373 K 之前的质量损失,主要是水分 a 的蒸发,从图 4 可以看出,传统卷烟用薄片的水分蒸发速率明显高于加热非燃烧烟草制品用薄片,可能是加热非燃烧烟草制品中添加了保润剂,从而抑制了水分的快速蒸发。b 代表提取液增加的糖类、果胶质、烟碱、保润剂和其他低温挥发物质的热解^[15],主要温度区间为 373~459 K,而在烟草薄片这类物质主要来自与烟草原料的提取液以及香精香料。半纤维素是带有短支链的高分子化合物,聚合度低,稳定性差。据文献^[16]报道,半纤维素的热解区间为 498~598 K,与 c 的温度区间基本一致,因此 c 归属于半纤维素的热解。纤维素是高线性、无支链结构的聚合物,热解温度为 598~648 K,与本研究 d 的结果基本一致,因此 d 对应于纤维素的热解^[16-17]。木质素的热解初始温度低,通常在 523~773 K 温度段分解,并且反应进度缓慢^[17-19],因此 e 主要是木质素的分解。对比样品 1 和 8 的热重曲线分峰结果,可以看出加热非燃烧烟草制品用薄片(样品 1)在 420~520 K 时明显增加了 1 个峰。唐培培等^[5]研究了不同比例的甘油添加到烟丝中,随着甘油添加量的增加,403~493 K 时质量损失增加,因此推测此峰主要归属于加热非燃烧烟草制品用薄片中所添加的保润剂。从表 2 可以看出,在加热非燃烧烟草薄片(样品 1)中,增加的保润剂含量占 12.6%,将此增加组分的含量扣除重新计算各组分的含量与传统卷烟用薄片(样品 8)各组分的含量进行对比,可以看出加热非燃烧烟草薄片的水分、提取液和木质素的含量明显

表2 根据DTG曲线划分的加热非燃烧烟草薄片与传统卷烟用薄片的组分含量[†]

Table 2 The compositions of the reconstituted tobacco used in the heat-not-burn tobacco and in the traditional cigarette analyzed by DTG curves %

样品	水分	提取液	保润剂	半纤维素	纤维素	木质素	残留物
1	17.2	10.3	12.6	11.1	14.3	10.4	24.1
1*	19.7	11.7	—	12.7	16.4	11.9	27.6
8	11.4	7.3	—	16.5	21.6	8.0	35.2

† 1*代表将增加组分扣除之后计算的各组分含量。

较高,而半纤维素、纤维素和残留物的质量明显较低。

通过以上的分析结果,可以得到加热非燃烧烟草薄片与传统卷烟用薄片的热解差异较大,热解差异度为37.97%,推测这主要是2种类型的薄片在生产工艺以及原料类型和原料配方组成上都有较大的不同,首先加热非燃烧烟草制品用薄片需要加入大量的保润剂,且含水率要提高,烟草提取液以及香精香料的含量增加,其次是加热非燃烧烟草薄片用原料中的半纤维素和纤维素含量的比例较低,或者是选用的外加非烟草纤维原料的热解速率要慢。

3 结论

本研究基于热重技术研究了加热非燃烧烟草薄片与传统卷烟用薄片的热解差异,结合标准均方根误差将热解差异得以量化评价,为研究加热非燃烧烟草薄片与传统卷烟用薄片的差异提供了一种新的评价方法。本研究结果表明,加热非燃烧烟草薄片与传统卷烟用薄片的热解特性存在很大的差异,热解差异度为37.97%。

根据热重曲线并对2种类型的薄片进行各组分含量分析,发现加热非燃烧烟草薄片的热重曲线上有一个明显的保润剂的峰,且加热非燃烧烟草薄片的水分、提取液和木质素的含量较高,而半纤维素、纤维素和残留物的质量明显较低。本研究认为在传统卷烟用薄片基础上,研究开发加热非燃烧烟草薄片的技术关键点可能是保润剂的种类和比例、烟草提取物和纤维素的比例,这也是下一步即将开展的研究。

参考文献

[1] 刘珊,崔凯,曾世通,等. 加热非燃烧型烟草制品剖析[J]. 烟草科技, 2016, 49(11): 56-65.

[2] 杨继,赵伟,杨柳,等. “Eclipse”卷烟的热重/差热分析[J]. 化学研究与应用, 2015, 27(5): 560-565.

[3] 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.

[4] 李巧灵,刘江生,邓小华,等. 烟草热解燃烧过程香味成分的释放变化[J]. 烟草科技, 2014(11): 62-66.

[5] 唐培培,曾世通,刘珊,等. 甘油对烟叶热性能及加热状态下烟气释放的影响[J]. 烟草科技, 2015, 48(3): 61-65.

[6] 胡安福,刘珊,杨君,等. 丙二醇对烟叶热性能及加热状态下烟气释放的影响[J]. 河南农业大学学报, 2016, 50(6): 818-822.

[7] 周顺,王孝峰,郭东锋,等. 低温加热状态下烤烟气溶胶释放量及其影响因素[J]. 烟草科技, 2015, 48(5): 34-40.

[8] COGGINS C R, AYRES P H, MOSBERG A T, et al. Comparative inhalation study in rats, using a second prototype of a cigarette that heats rather than burns tobacco[J]. Inhalation Toxicology, 1989, 1(3): 197-226.

[9] COGGINS C R, AYRES P H, MOSBERG A T, et al. Ninety-day inhalation study in rats, comparing smoke from cigarettes that heat tobacco with those that burn tobacco[J]. Fundamental and Applied Toxicology, 1989, 13(3): 460-483.

[10] DEBETHIZY J D, BORGERDING M F, DOOLITTLE D J, et al. Chemical and biological studies of a cigarette that heats rather than burns tobacco[J]. The Journal of Clinical Pharmacology, 1990, 30(8): 755-763.

[11] DOOLITTLE D J, LEE C K, IVETT J L, et al. Comparative studies on the genotoxic activity of mainstream smoke condensate from cigarettes which burn or only heat tobacco[J]. Environmental and Molecular Mutagenesis, 1990, 15(2): 93-105.

[12] DOOLITTLE D J, LEE C K, IVETT J L, et al. Genetic toxicology studies comparing the activity of sidestream smoke from cigarettes which burn or only heat tobacco[J]. Mutation Research/Genetic Toxicology, 1990, 240(2): 59-72.

[13] PRYOR W A, CHURCH D F, EVANS M D, et al. A comparison of the free radical chemistry of tobacco-burning cigarettes and cigarettes that only heat tobacco[J]. Free Radical Biology and Medicine, 1990, 8(3): 275-279.

[14] 李巧灵,陈昆焱,刘泽春,等. 基于热重的烟草热解差异度分析方法[J]. 烟草科技, 2017, 50(8): 75-79.

[15] VASSILEV S V, BAXTER D, ANDERSEN L K, et al. An overview of the chemical composition of biomass[J]. Fuel, 2010, 89(5): 913-933.

[16] VÁRHEGYI G, CZÉGÉNY Z, JAKAB E, et al. Tobacco pyrolysis. Kinetic evaluation of thermogravimetric-mass spectrometric experiments[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 86(2): 310-322.

[17] BOKELMAN G H, RYAN W S. Analyses of bright and burley tobacco laminae and stems[J]. Beiträge Zur Tabakforschung International, 1985, 13(1): 29-36.

[18] 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 and Applied Pyrolysis, 2011, 92(2): 392-400.

[19] BLASI C D. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, 34(1): 47-90.