DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2021.05.008

不同涂布率再造烟叶的热解特性及动力学分析

Thermal pyrolysis characteristics and kinetics study of reconstituted tobacco with different coating rates

张 果[1] 岳先领[2] 叶建斌[3] 贺 远[3]

ZHANG Guo[1] *YUE Xian-ling*[2] *YE Jian-bin*[3] *HE Yuan*[3]

张峻松[3] 梁 森[3]

ZHANG Jun-song[3] *LIANG Miao*[3]

(1. 郑州轻工业大学材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;
2. 黑龙江烟草工业有限责任公司技术研发中心,黑龙江 哈尔滨 150001;
3. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院,河南 郑州 450001)

(1. *Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan* 450001, *China*; 2. *Technology Center of Heilongjiang Tobacco Industry Co., Ltd., Harbin, Heilongjiang* 150001, *China*; 3. *College of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan* 450001, *China*)

摘要:为研究不同涂布率再造烟叶的热解特性,采用热分析技术并结合 Coats-Redfern 法研究了不同涂布率再造烟叶的热解行为及主要失重阶段的动力学参数变化规律,进一步监测了再造烟叶热解过程中的气体成分释放。结果表明:① 随再造烟叶涂布率增加,样品中 C 质量分数逐渐升高,O 质量分数呈降低趋势,微观组织结构差异不明显。② 再造烟叶的热失重过程可分为干燥脱水(阶段Ⅰ)、低沸点挥发分析出(阶段Ⅱ)、半纤维素分解(阶段Ⅲ)、纤维素及木质素分解(阶段Ⅳ)、炭化(阶段Ⅴ)5 个阶段。涂布率由 35%增加到 50%时,挥发分起始析出温度 T_i 由 220.2 ℃逐渐降低至 196.0 ℃,终止析出温度呈升高趋势,阶段Ⅲ和阶段Ⅳ的最大失重速率呈减小趋势,综合热解指数 I_{CP} 逐渐降低。③ 热解动力学分析显示,阶段Ⅳ的反应活化能 E 及指前因子 A 均显著高于阶段Ⅲ的;相同升温速率下,随涂布率增加阶段Ⅲ的活化能从 133.08 kJ/mol 升高至 160.10 kJ/mol,阶段Ⅳ热解阶段的活化能变化幅度较小。另外,阶段Ⅲ的 ΔH 随涂布率增加逐渐升高,涂布物提高了该阶段热解所需的能量。④ 在线红外分析表明热解过程中的气体释放主要是小分子气体(如 H_2O、CH_4、CO_2、CO 等)和轻质焦油组分(如醛酮酸和酚类等),其中 CO_2 气体释放量显著高于其他成分,其次是 C═O 代表的醛酮酸类成分、C═C 代表的芳香烃类及水分等。

关键词:再造烟叶;热解特性;涂布率;动力学

Abstract: In order to investigate the pyrolysis characteristics of reconstituted tobacco with different coating rates, thermogravimetry technique combined with Coats-Redfern method was adopted to study the pyrolysis behavior and the variation of kinetic parameters of main weight loss stages. Furthermore, the pyrolysis gas release behavior was monitored by TG-FTIR technique. The results showed that: ① The content of C increased gradually and the content of O decreased with the increase of coating rate of reconstituted tobacco. While the change in the microstructure of reconstituted tobacco was not obvious. ② The thermogravimetric process of reconstituted tobacco can be divided into five stages: drying dehydration (Stage Ⅰ), the volatilization of component with low boiling point (Stage Ⅱ), hemicellulose decomposition (Stage Ⅲ), cellulose and lignin decomposition (Stage Ⅳ), carbonization (Stage Ⅴ). With the coating rate increased from 35% to 50%, the initial release temperature of volatiles T_i decreased gradually from 220.2 ℃ to 196.0 ℃, the final release temperature exhibited increase trend, and the maximum weight loss rate of stage Ⅲ and Ⅳ decreased. The comprehensive pyrolysis index (I_{CP}) decreased from 2.55×10^{-4}%/(min·℃^{2}) to

基金项目:黑龙江烟草工业有限责任公司科技项目(编号:PURREQ202005210006);国家自然科学基金项目(编号:41807401)

作者简介:张果,女,郑州轻工业大学实验师,硕士。

通信作者:岳先领(1979—),男,黑龙江烟草工业有限责任公司工程师,硕士。E-mail:78649504@qq.com

收稿日期:2021-01-20

1.51× 10^{-4}%/(min·℃^{2}) gradually with the increasing of coating rate. The heating rate also had a significant effect on the pyrolysis characteristic parameters of the samples. ③ The results of pyrolysis kinetics analysis based on Coats-Redfern method showed that the activation energy and pre-exponential factor stage Ⅳ were significantly higher than that of stage Ⅲ. The activation energy of stage Ⅲ increased from 133.08 kJ/mol to 160.10 kJ/mol with the increase of coating rate when under the same heating rate, while the activation energy of stage Ⅳ changed little. There was a kinetic compensation effect between the pyrolysis kinetic parameter E and ln$A$ of reconstituted tobacco sample at different heating rates. In addition, the enthalpy change of stage Ⅲ increases from 128.48 kJ/mol to 155.52 kJ/mol with the increase of coating rate, which indicated that the coating components increased the energy required for pyrolysis. ④ The on-line FTIR analysis showed that the gas release during pyrolysis is mainly composed of small molecule gas (such as H_2O, CH_4, CO_2, CO, etc.) and light tar components (such as aldehyde, ketone, acids and phenols, etc.). Among them, the amount of CO_2 is significantly higher than other components, followed by aldehyde, ketone, and acids that represented by C═O, followed by the aromatic hydrocarbons and water.

Keywords: reconstituted tobacco; pyrolysis characteristics; coating rate; kinetic study

造纸法再造烟叶是以烟草加工过程中的废弃烟梗、烟末、碎烟片等为主体原料,经重新组合加工制成的再生产品,又称重组烟草(Reconstituted tobacco,RT),是重要的卷烟原料之一[1-2]。物质的分离和重组是再造烟叶生产过程中的两个基本步骤,其中将浓缩后的烟草浸提液喷涂于再造烟叶片基上的涂布工序是影响再造烟叶品质的关键重组步骤[3]。

烟草科技工作者在涂布液质量定向提升及涂布率控制方面开展了广泛研究。宋光富等[4]利用乙醇浸提再造烟叶原料,经浓缩后获得乙醇膏,并采用喷香的方式施加于片基,提升了再造烟叶的致香成分含量和感官质量。叶建斌等[5]利用类芽孢杆菌对再造烟叶原料浸提液进行发酵处理,挥发性香味成分、热裂解产物分析和感官评价结果表明再造烟叶品质明显改善。另外,涂布率是再造烟叶中含有涂布液含量的具体指标,涂布率的控制也会影响产品的理化指标及感官质量。朱宏福等[6]建立了基于X射线法无损测定涂布率的方法,克服了传统检测周期长,数据反馈滞后的缺点;惠建权等[7]通过不同涂布率样品的理化性质及感官质量评价,确定了再造烟叶涂布率的适宜范围为45%~75%,且随涂布率增加,燃烧速率下降,烟气浓度和香气有增加趋势。

再造烟叶是通过参与卷烟的燃烧热解过程贡献于烟气成分及感官品质,其自身的热解特性是影响卷烟抽吸质量的重要因素,然而目前缺乏不同涂布率再造烟叶热解性能的对比研究。因此,以不同涂布率再造烟叶为研究对象,利用热重分析技术并基于单一升温速率的Coats-Redfern法考察不同涂布率再造烟叶的热解特性及动力学行为,同时采用热重红外联用分析(TG-FTIR)技术监测再造烟叶热解气相产物释放规律,旨在为再造烟叶的质量评价及应用提供指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

烟末、碎烟片及烟梗混合物:黑龙江烟草工业有限责任公司;

旋转蒸发仪:ESRE-5299型,上海恩生科技公司;

扫描电子显微镜(SEM):JEOL-6010LA型,日本电子株式会社;

有机元素分析仪:Elementar EL-Ⅲ型,德国艾力蒙塔公司;

热重分析仪(TG):TA Discovery型,美国TA公司;

热重分析仪:Netzsch STA 449F3型,德国耐驰仪器公司;

傅里叶红外光谱:Thermo Nicolet iS50型,美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 方法

1.2.1 不同涂布率再造烟叶制备 称取0.5 kg烟末、碎烟片及烟梗混合物,加入3 kg热水,于55 ℃下浸提1 h,过滤获得浸提液;利用旋转蒸发仪在55 ℃下将浸提液浓缩到26 °Bé,将不同量的浓缩涂布液涂布于再造烟叶片基(RT0#)上,分别获得涂布率为35%(RT1#)、40%(RT2#)、45%(RT3#)、50%(RT4#)的再造烟叶样品。

1.2.2 样品基本理化性质分析 利用扫描电子显微镜观察各样品的表面形貌,电压10 kV,工作距离为10 mm;利用热重分析法对样品进行工业分析,确定不同涂布率再造烟叶样品内水分、挥发分、固定碳和灰分质量分数[8];采用元素分析仪的CHNS模式对样品进行有机元素分析,O质量分数采用差减法计算。

1.2.3 样品热重分析 利用TA Discovery热重分析仪对不同涂布率的再造烟叶样品进行热解试验,将再造烟叶样品剪碎并混合均匀,每次取样量约20 mg。热解温度范围为40~800 ℃,气氛为氮气,升温速率为20 ℃/min,其中对于RT2#样品,考察升温速率为10,20,40 ℃/min对热解特性的影响。另外,采用热重—红外联用仪(由热重分析仪和傅里叶红外光谱仪串联而成)检测样品热解过程中气体释放,以RT2#为例,热解气体由热传输线连接输送至红外光谱,热传输线温度设置为250 ℃,以氮气为载气,载气流量为40 mL/min,热解升温速率为20 ℃/min。

根据热重(TG)及微分热重曲线(DTG),利用综合热解指数(Comprehensive Pyrolysis Index,I_{CP})表征各反应条件下样品的热解特性,I_{CP}按式(1)计算[9]。

$$I_{CP}=\frac{D_{TG_{max}}}{T_{max}\times(T_f-T_i)}, \tag{1}$$

式中:

I_{CP}——综合热解指数,%/(min·℃^{2});

$D_{TG_{max}}$——最大失重速率,%/min;

T_{max}——最大失重速率温度,℃;

T_i、T_f——由 TG-DTG 切线法获得的挥发分起始析出温度和终止温度,℃。

1.2.4　热解动力学分析　再造烟叶等生物质样品的热解反应是典型的气固非均相反应,反应速度通常由化学反应动力学控制,反应速率与温度间符合 Arrhenius 定律,反应速率方程:

$$\frac{d\alpha}{dT}=kf(\alpha)=\frac{A}{\beta}\exp(-\frac{E}{RT})(1-\alpha)^n, \tag{2}$$

$$\alpha=(m_i-m)/(m_i-m_f), \tag{3}$$

式中:

A——指前因子,min^{-1};

β——升温速率,K/min;

E——反应活化能,kJ/mol;

R——气体常数,8.314 J/(mol·K);

T——绝对温度,K;

n——反应级数;

α——再造烟叶热解转化率;

m_i、m_f——样品起始及终止质量,mg。

利用 Coats-Redfern 对式(2)进行动力学近似法处理,经积分整理后得:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E}(1-\frac{2RT}{E})\right]-\frac{E}{RT}。 \tag{4}$$

式(4)中 $G(\alpha)$为反应机理函数 $f(\alpha)$的积分形式,且通常 $RT/E\ll1$,则再造烟叶样品的热解反应机理方程可简化为:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\frac{AR}{\beta E}-\frac{E}{RT}。 \tag{5}$$

根据式(5),选择合适的反应机理函数 $G(\alpha)$,以 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 作图,根据曲线斜率及截距可确定反应活化能 E 及指前因子 A。

进一步,样品热解过程中的焓变(ΔH)、吉布斯自由能(ΔG)及熵变(ΔS)等热力学参数可根据式(6)~式(8)计算[10]:

$$\Delta H=E-R\,T_{max}, \tag{6}$$

$$\Delta G=E+R\,T_{max}\ln(\frac{K_B T_{max}}{hA}), \tag{7}$$

$$\Delta S=\frac{\Delta H-\Delta G}{T_{max}}, \tag{8}$$

式中:

K_B——玻尔兹曼常数,1.381×10^{-26} kJ/K;

h——普朗克常数,6.626 1×10^{-37} kJ·s。

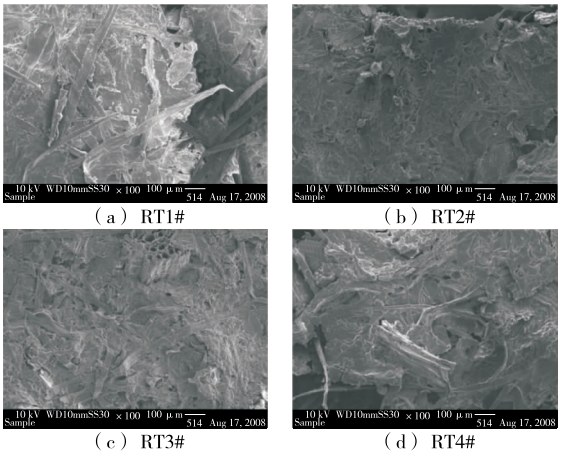
2　结果与分析

2.1　样品基本理化性质

烟草废弃物浸提液中的还原糖质量浓度为21.0 mg/mL,游离氨基酸和蛋白质质量浓度分别为19.97,6.32 mg/mL。将不同量的浸提液浓缩物涂覆于片基获得不同涂布率的再造烟叶样品,再造烟叶由烟草纤维相互交织并涂覆有回填物构成,图 1 中可见交错互穿的纤维,随涂布物的增加,再造烟叶表面形态变化趋势不明显。表 1 列出了再造烟叶样品的有机元素分析及工业分析数据,多重比较结果显示元素分析和工业分析各指标在不同样品间整体均达到了显著或极显著水平。由表 1 可见,C 质量分数随涂布率增加逐渐升高,O 质量分数随涂布率增加呈降低趋势,H、N、S 质量分数变化不明显。同时,工业分析结果显示随涂布率增加,样品中水分有减小趋势,表明涂布物的增加减弱了样品的持水能力,可能是由于样品中孔隙结构被较多的涂布物堵塞所致;挥发分及固定炭质量分数随涂布率增加呈相反的变化趋势;此外,灰分随涂布率增加而升高。

2.2　再造烟叶热解特性

图 2 为不同涂布率再造烟叶在升温速率为20 ℃/min时的热失重曲线及微分热重曲线。由图 2 可知,再造烟叶的热解失重过程可分为 5 个阶段,分别为干燥脱水阶段(阶段Ⅰ)、低沸点挥发分析出(阶段Ⅱ)、半纤维素分解(阶段Ⅲ)、纤维素及木质素分解(阶段Ⅳ)及炭化阶段(阶段Ⅴ);各样品在不同热解阶段的失重速率差异较明显。同时,图 3 是 RT2# 再造烟叶样品在不同升温速率下的热失重及微分热重曲线,随升温速率的增加,引起样品内



(a) RT1#　(b) RT2#

(c) RT3#　(d) RT4#

图 1　不同涂布率再造烟叶样品的 SEM 图像

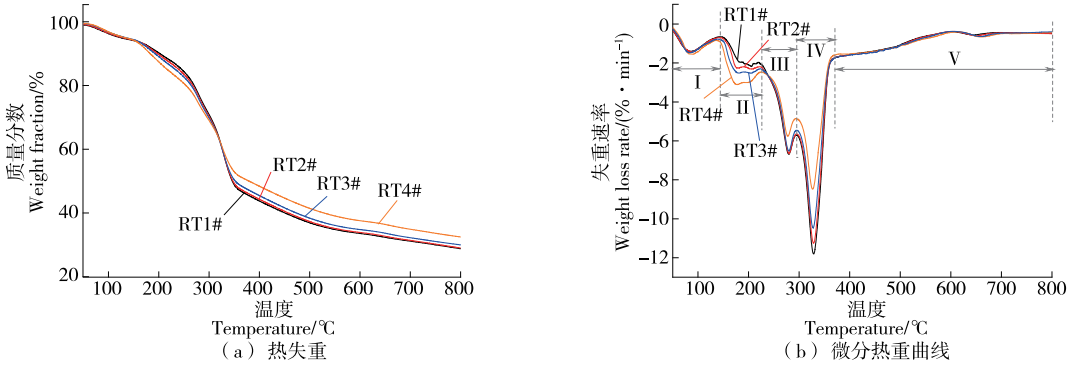
Figure 1　SEM images of reconstituted tobacco with different coating rates

表 1　再造烟叶样品工业分析及元素分析数据†

Table 1　Proximate analysis and elemental analysis of reconstituted tobacco　%

样品	元素分析					工业分析			
	C	H	N	O	S	水分	挥发分	固定碳	灰分
RT0#	41.08^{Ee}	5.28^{Bd}	1.71^{Aa}	51.85^{Aa}	0.08^{Bc}	5.98^{Aa}	75.02^{Aa}	12.05^{Ee}	6.95^{Ee}
RT1#	42.12^{Dd}	5.35^{Bc}	1.59^{Bb}	50.84^{Bb}	0.10^{Bb}	5.17^{Bb}	73.19^{Bb}	13.83^{Dd}	7.81^{Dd}
RT2#	42.86^{Cc}	5.30^{Bc}	1.58^{Bb}	50.17^{Cc}	0.09^{Bbc}	4.94^{Cc}	73.06^{Cc}	13.96^{Cc}	8.04^{Cc}
RT3#	43.15^{Bb}	5.68^{Aa}	1.41^{Cc}	49.65^{Dd}	0.11^{Aa}	4.85^{Dd}	72.41^{Dd}	14.54^{Bb}	8.19^{Bb}
RT4#	44.78^{Aa}	5.54^{Ab}	1.25^{Dd}	48.33^{Ee}	0.10^{Bb}	4.70^{Ee}	70.94^{Ee}	15.39^{Aa}	8.97^{Aa}

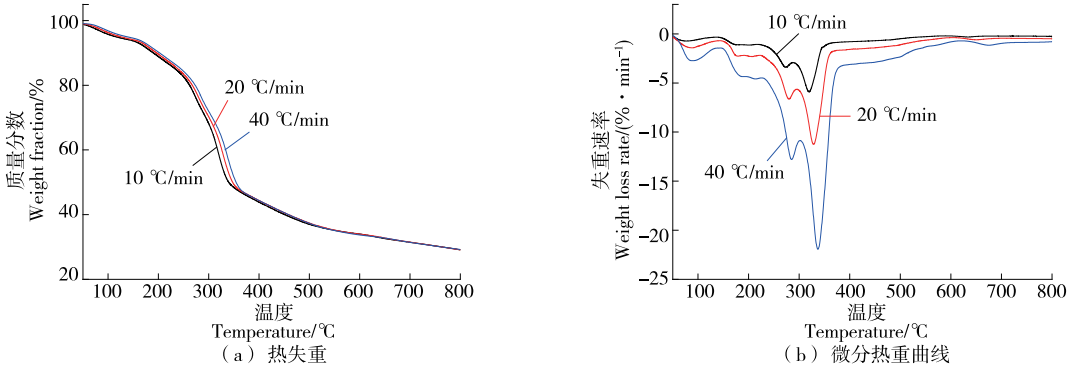
† 同列上标大写字母不同表示样品之间差异极显著($P<0.01$)，同列上标小写字母不同表示样品差异显著($P<0.05$)。



（a）热失重　（b）微分热重曲线

图 2　不同涂布率再造烟叶的热失重及微分热重曲线

Figure 2　TG and DTG curves of different reconstituted tobacco samples



（a）热失重　（b）微分热重曲线

图 3　RT2# 再造烟叶样品在不同升温速率下的热失重及微分热重曲线

Figure 3　TG and DTG curves of RT2# sample under different heating rates

外的温度梯度加大，导致 TG 曲线向高温方向偏移，并且失重速率也明显提升。

表 2 列出了再造烟叶样品在相应热解条件下的各失重阶段温度范围及失重率，当升温速率为 20 ℃/min 时，干燥脱水阶段温度区间大致在 40～140 ℃左右，且随涂布率增加，干燥阶段温度区间稍微变窄，失重率较稳定；阶段Ⅱ随涂布率增加逐渐变宽，且失重率由 6.1%逐渐增加至 10.9%，表明浸提液中干物质对该失重阶段贡献较大；半纤维素分解和木质纤维素分解阶段的温度区间基本不随涂布率增加而变化，但涂布率增加将引起阶段Ⅲ和阶段Ⅳ失重率的明显降低，其中半纤维分解阶段的失重率由 15.5%降低至 13.4%，纤维素和木质素分解阶段的失重率由 25.6%降低至 19.1%，此两个阶段是再造烟叶的主要失重阶段，这是由其自身的物质结构决定的。样品炭化阶段温度区间较宽，失重率随涂布率增加有提高趋势。

另外，对于 RT2# 再造烟叶样品，考察了升温速率对失重区间的影响，如表 2 所示，随升温速率增加，干燥脱水阶段失重率降低，各失重阶段均向高温方向偏移，如半纤维素失重阶段在 10 ℃/min 的升温速率下为 221～

288 ℃,当升温速率为 40 ℃/min 时,温度区间偏移为 226～302 ℃,该阶段的失重率由 14.7%增加至 15.9%。

进一步总结了样品在对应热解条件下的失重特征参数,如表 3 所示。在升温速率为 20 ℃/min 时,可见随涂布率由 35%增加到 50%,样品中挥发分起始析出温度 T_i 由 220.2 ℃降低至 196.0 ℃,终止析出温度 T_f 呈提高趋势;阶段Ⅲ和阶段Ⅳ的最大失重速率温度基本保持一致,但此两阶段的最大失重速率呈减小趋势,尤其是纤维素和木质素分解阶段的最大失重速率由 11.8%/min 显著降低为 8.4%/min。样品热解终止时的残留炭量也随涂布率增加而增加,表明涂布物在热解过程中一方面提高了挥发分的析出量,另一方面在热解过程中提高了焦炭的生成量。综合热解指数(I_{CP})随涂布率增加而降低,表明具有较低涂布率的再造烟叶样品具有较好的热解特性,可能是涂布率较大时会堵塞样品孔隙结构,不利于热解产物的释放及扩散;但涂布率的适宜量仍需进一步结合加工特性及感官质量评价确定。

同样获得了升温速率对 RT2#样品热解特征参数的影响,从表 3 可见 T_i 随升温速率提高而降低,而 T_f 相反;阶段Ⅲ和阶段Ⅳ的最大失重速率温度随升温速率提高显著升高,且此两阶段的最大失重速率也随升温速率显著增加,I_{CP} 随升温速率提高由 1.45×10^{-4}%/(min·℃^{2})提高至 6.33×10^{-4}%/(min·℃^{2}),表明较快的升温速率提升了热解主要失重阶段的失重速率,较快的升温速率有利于样品的热分解过程。

2.3　再造烟叶热解动力学特征

对再造烟叶各样品的阶段Ⅲ和阶段Ⅳ热解阶段进行动力学分析,采用基于单一升温速率的 Coats-Redfern 法获得了各失重阶段的动力学机理函数,对于各样品而言,经机理函数拟合筛选,确定 F1.5 级反应模型对各失重阶段均具有最高的拟合相关系数,表明 F1.5 化学反应模型可较好地描述再造烟叶在各热解条件下的分解过程,各样品拟合方程、相关系数及热动力学参数列于表 4。

由表 4 可见,各样品的阶段Ⅳ的反应活化能均高于阶段Ⅲ的,这主要是因为半纤维素支链及主链裂解的键能相对较小,反应所需活化能相对较低,而阶段Ⅳ的纤维素、木质素具有较高的聚合度,分子结构复杂及两者间交联进一步增加裂解难度,热裂解所需能量较高[11]。同样,阶段Ⅳ的指前因子 A 也显著高于阶段Ⅲ的半纤维素裂解,指前因子表示分子参加化学反应的速率,指前因子越大表明相同温度下样品的反应速率越快,与表 3 中第Ⅳ热解阶段较高的失重速率相一致。

再造烟叶涂布率对样品各失重阶段的动力学参数有明显影响,对于半纤维热解阶段(阶段Ⅲ)而言,相同升温速率下,随涂布率增加活化能 E 从 133.08 kJ/mol 升高至 160.10 kJ/mol;阶段Ⅳ热解阶段的活化能随涂布率变化

表 2　样品在相应热解条件下各失重阶段的温度范围及失重率

Table 2　Temperature intervals and weight loss of reconstituted tobacco samples at different pyrolysis stages

样品	阶段Ⅰ		阶段Ⅱ		阶段Ⅲ		阶段Ⅳ		阶段Ⅴ	
	温度区间/℃	质量损失/%	温度区间/℃	质量损失/%	温度区间/℃	质量损失/%	温度区间/℃	质量损失/%	温度区间/℃	质量损失/%
RT1#-20	40～145	4.8	145～220	6.1	220～294	15.5	294～364	25.6	364～800	17.9
RT2#-10	40～137	4.9	137～221	7.7	221～288	14.7	288～361	24.6	361～800	18.1
RT2#-20	40～143	4.8	143～222	7.2	222～294	15.2	294～364	24.5	364～800	18.2
RT2#-40	40～143	4.3	143～226	7.5	226～302	15.9	302～382	25.6	382～800	16.5
RT3#-20	40～141	4.8	141～223	8.5	223～294	14.8	294～364	22.8	364～800	18.4
RT4#-20	40～137	4.7	137～225	10.9	225～294	13.4	294～364	19.1	364～800	18.7

表 3　样品在相应热解条件下的失重特征参数

Table 3　Pyrolysis characteristic parameters of reconstituted tobacco samples

样品	起始温度/℃	最大失重速率温度/℃		最大失重速率/(%·min^{-1})		终止温度/℃	综合热解指数/(10^{-4}%·min^{-1}·℃$^{-2}$)	热解残余/%
		阶段Ⅲ	阶段Ⅳ	阶段Ⅲ	阶段Ⅳ			
RT1#-20	220.2	279.6	328.3	−6.7	−11.8	361.4	2.55	28.9
RT2#-10	224.0	272.8	319.4	−3.4	−5.9	351.7	1.45	29.1
RT2#-20	219.9	279.6	328.3	−6.6	−11.2	362.8	2.39	29.1
RT2#-40	218.5	285.0	338.2	−12.8	−21.9	371.4	6.33	29.2
RT3#-20	214.3	279.6	328.3	−6.5	−10.4	362.8	2.13	30.1
RT4#-20	196.0	277.4	328.3	−5.8	−8.4	365.8	1.51	2.6

表 4　样品在阶段Ⅲ和阶段Ⅳ的分解热动力学参数汇总

Table 4　The thermaldynamic and kinetic parameter of reconstituted tobacco samples at pyrolysis Stage Ⅲ and Ⅳ

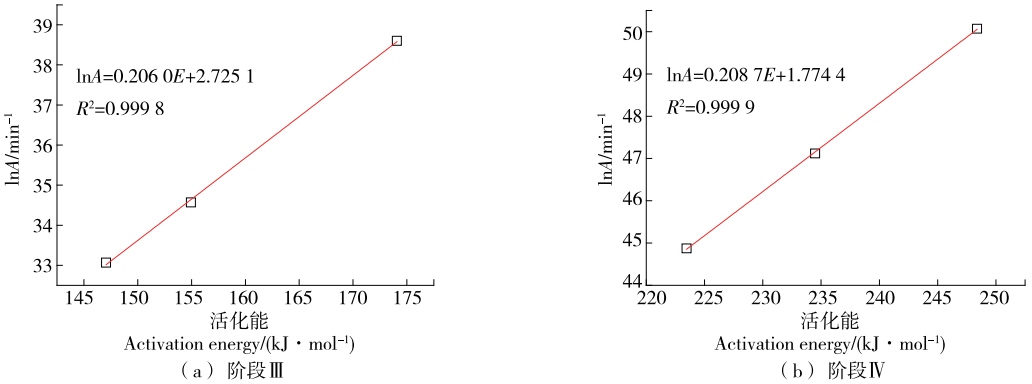
样品	热解阶段	拟合方程	R^2	E/(kJ·mol^{-1})	A/min^{-1}	ΔH/(kJ·mol^{-1})	ΔG/(kJ·mol^{-1})	ΔS/(kJ·mol^{-1})
RT1#-20	Ⅲ	$y=-16\,006.41x+21.287\,6$	0.974 8	133.08	5.63×10^{14}	128.48	123.44	9.10×10^{-3}
	Ⅳ	$y=-29\,700.85x+36.508\,2$	0.989 8	246.93	4.26×10^{21}	241.93	157.67	0.14
RT2#-10	Ⅲ	$y=-20\,938.42x+26.348\,9$	0.964 7	174.08	5.81×10^{16}	169.54	143.46	4.80×10^{-2}
	Ⅳ	$y=-28\,204.14x+34.569\,9$	0.977 2	234.49	2.91×10^{20}	229.56	159.69	0.12
RT2#-20	Ⅲ	$y=-18\,635.87x+21.738\,4$	0.970 7	154.94	1.03×10^{15}	150.34	142.53	1.40×10^{-2}
	Ⅳ	$y=-29\,875.01x+36.769\,5$	0.988 2	248.38	5.56×10^{21}	243.38	157.78	0.14
RT2#-40	Ⅲ	$y=-17\,687.88x+19.594\,3$	0.980 0	147.06	2.29×10^{14}	142.42	141.55	1.60×10^{-3}
	Ⅳ	$y=-26\,877.29x+30.984\,6$	0.991 6	223.46	3.08×10^{19}	219.31	169.00	40.10
RT3#-20	Ⅲ	$y=-18\,929.14x+22.303\,4$	0.969 4	157.38	1.84×10^{15}	152.78	142.30	1.90×10^{-2}
	Ⅳ	$y=-28\,991.76x+35.343\,0$	0.987 9	241.04	1.30×10^{21}	236.04	157.72	0.13
RT4#-20	Ⅲ	$y=-19\,256.25x+22.945\,0$	0.969 5	160.10	3.55×10^{15}	155.52	142.05	2.40×10^{-2}
	Ⅳ	$y=-28\,310.00x+34.233\,9$	0.985 7	235.37	4.17×10^{20}	230.37	157.72	0.12

幅度较小，表明涂布物的增加对不同热解阶段反应难度影响程度不一。对于 RT2# 样品，较高的热解升温速率降低了半纤维素分解阶段的活化能及指前因子；升温速率为 20 ℃/min 时，阶段Ⅳ的活化能及指前因子最高，分别为 248.38 kJ/mol 和 5.56×10^{21} min^{-1}。另外，不同升温速率下的 RT2# 样品热解动力学参数 E 与 ln$A$ 之间满足动力学补偿效应，两个动力学参数在不同升温速率下对反应速率常数存在相互补偿的线性关系拟合度较高，阶段Ⅲ和阶段Ⅳ的动力学补偿效应拟合曲线及关系式如图 4 所示。

进一步计算并比较了各样品在相应热解条件下的热力学参数（如表 4 及图 5 所示）。其中焓变表明单位质量再造烟叶通过热解转化为各种产物所消耗的总能量，阶段Ⅲ的 ΔH 随涂布率增加从 128.48 kJ/mol 升高至 155.52 kJ/mol，表明涂布物提高了该阶段热解所需的能量[12]；纤维素及木质素热分解阶段的 ΔH 介于 230.37～243.38 kJ/mol，显著高于半纤维素热解阶段。两个主要热解阶段的 ΔG 随涂布率及升温速率变化不大，各条件下阶段Ⅲ和阶段Ⅳ的 ΔG 分别为 123.44～143.46，157.67～169.04 kJ/mol，同样表明阶段Ⅳ需从外界吸收的能量高于阶段Ⅲ。各条件下的 ΔS 均为正值，表明热解符合熵增原理，且阶段Ⅳ ΔS 高于阶段Ⅲ，较低的 ΔS 意味着该阶段的热解更接近其热力学平衡状态。

2.4　再造烟叶热解过程的 FTIR 分析

图 6 是 RT2# 再造烟叶在热解升温速率为 20 ℃/min 时释放气体的三维红外光谱图（3D-FTIR），从图 6 中可监测各特征气体成分随温度的变化趋势。对热解温度为 279，329，510 ℃时的产物释放进行成分分析及比较，如图 7 所示，可见热解过程中的挥发性成分主要包括小分子气体（如 H_2O、CH_4、CO_2、CO 等）和轻质焦油



（a）阶段Ⅲ　　（b）阶段Ⅳ

图 4　RT2# 样品在阶段Ⅲ和阶段Ⅳ的动力学补偿效应拟合关系

Figure 4　Fitting relationship of kinetic compensation effect of RT2# sample at Stage Ⅲ and Ⅳ

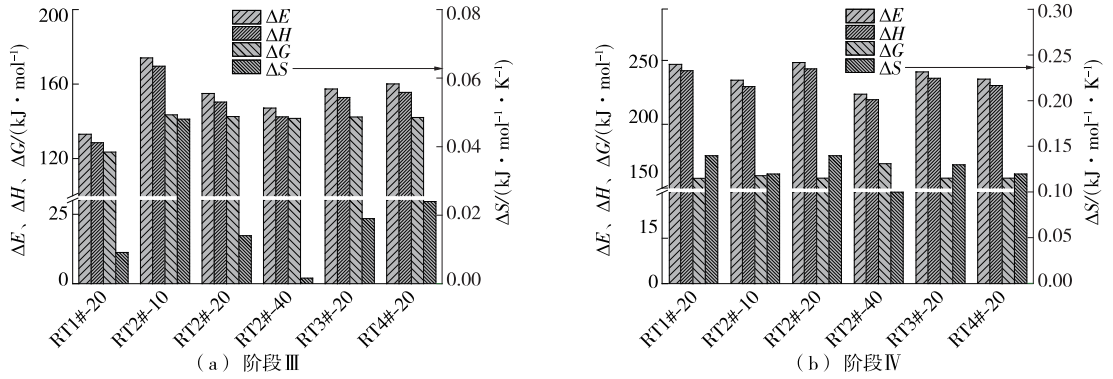


图 5　阶段Ⅲ和阶段Ⅳ的热力学参数比较

Figure 5　Comparison of thermaldynamic and kinetic parameter for Stage Ⅲ and Ⅳ

组分(如醛酮酸和酚类等)。其中含量最高的是 CO_2 气体(对应波数为 2 356,673 cm^{-1})[13],波数为 2 950 cm^{-1} 处对应的 CH_4 气体在较高温度下产生,而烷烃/酚/醇类成分(波数 1 000～1 400 cm^{-1})及醛/酮/酸类(波数 1 600～1 845 cm^{-1})在相对较低温度下释放较多。

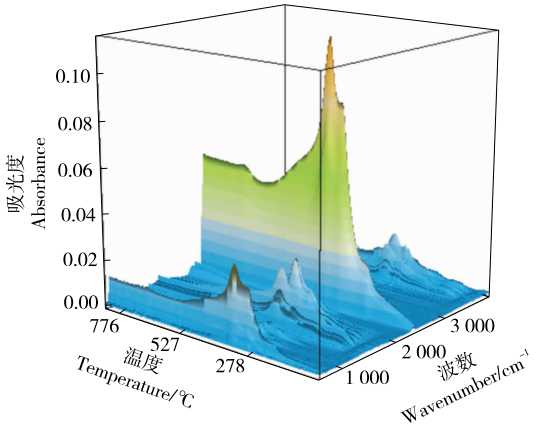


图 6　RT2＃样品热解的 3D-FTIR 图

Figure 6　3D-FTIR spectrogram of gaseous products from pyrolysis of RT2＃

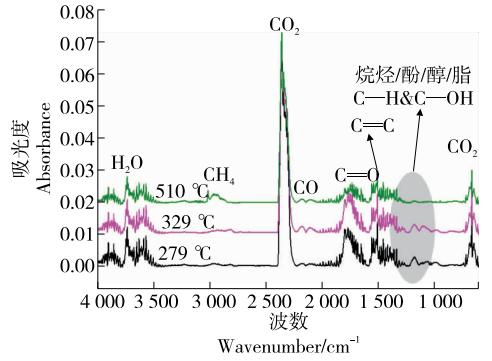


图 7　RT2＃样品在不同热解温度时的气体释放鉴定及比较

Figure 7　The identification and comparision of gaseous products from RT2 ＃ under different pyrolysis temperature

各特征吸收峰对应的挥发物质相对含量随热解温度变化如图 8 所示,由 Lambert-Beer 定律可知,特征峰吸收强度与释放物中该成分的相对含量正相关[14]。可见,除 CH_4 外的其他成分随温度释放规律基本与样品的热重及微分热重曲线一致,即失重速率越大,气体成分释放量也越大。另外,热解过程中 CO_2 气体释放量显著高于其他成分,主要是由于再造烟叶热解过程中发生脱羧反应和羰基断裂形成的,释放温度起始于 200 ℃左右,在温度为 285 ℃左右形成肩峰,并在 335 ℃附近形成主释放峰。C═O 代表的醛酮酸类成分、C═C 代表的芳香烃类成分及水分释放量低于 CO_2,但高于其他气体成分释放,且随温度变化的释放行为基本一致;CO 气体在纤维素类成分热解失重速率最大处表现出释放峰,并在热解温度高于 700 ℃后释放量增加,可能是高温下样品中醚键和 C═O 的裂解所致;CH_4 释放量较低,呈双峰释放形式,大部分在 510 ℃左右释放,主要来自于高温下甲氧基(—O—CH_3)及亚甲基(—CH_2—)的裂解。

3　结论

利用热重分析技术研究了不同涂布率再造烟叶的热解特性,随涂布率增加,样品中挥发分质量分数降低、固

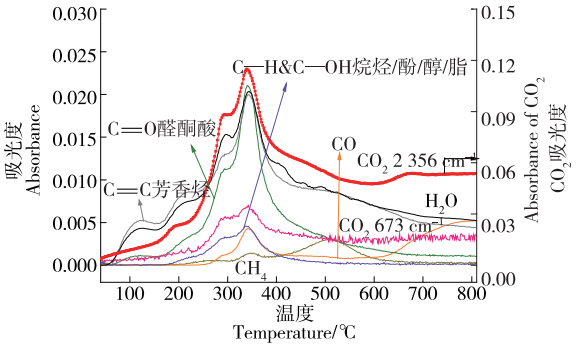


图 8　再造烟叶热解气体产物释放随温度变化曲线

Figure 8　The release of gaseous products with temperature of RT2＃ reconstituted tobacco

定碳质量分数升高；各涂布率再造烟叶的热失重过程均可分为干燥脱水、低沸点挥发分析出、半纤维素分解、纤维素及木质素分解及炭化阶段 5 个阶段，随涂布率由 35%增加到 50%，挥发分起始析出温度由 220.2 ℃降低至 196.0 ℃，终止析出温度有提高趋势；综合热解指数随涂布率增加而降低，表明较低涂布率的再造烟叶综合热解特性较好。基于单一升温速率的 Coats-Redfern 动力学分析表明 F1.5 化学反应模型可较好地描述再造烟叶在各热解条件下的分解过程。纤维素及木质素分解阶段的反应活化能高于半纤维素分解热解阶段，升温速率均为 20 ℃/min 时，半纤维素分解阶段的活化能随涂布率增加逐渐升高，纤维素及木质素分解阶段的活化能变化幅度较小，且各阶段热解动力学参数间满足动力学补偿效应。热解气体在线红外分析表明热解过程中的挥发性成分主要是小分子气体（如 H_2O、CH_4、CO_2、CO 等）和轻质焦油组分（如醛酮酸和酚类等），其中 CO_2 气体释放量显著高于其他成分，其次是 C═O 代表的醛酮酸类成分、C═C 代表的芳香烃类成分及水分释放。

参考文献

[1] 郑庆元, 谢俊明, 唐英杰, 等. 再造烟叶涂布液黏度调控系统的设计与实现[J]. 造纸科学与技术, 2019, 38(4): 1-3.

[2] 鹿洪亮, 李跃锋, 李易非, 等. 应用接触角技术评价再造烟叶涂布液的动态吸收性能[J]. 烟草科技, 2019, 52(9): 96-101.

[3] 许春平, 孟丹丹, 朱国成, 等. 紫外辐照对再造烟叶涂布液挥发性香味成分的影响[J]. 轻工学报, 2019, 34(6): 24-32.

[4] 宋光富, 张艇, 薛芳, 等. 采用乙醇提取及喷香方式对造纸法再造烟叶品质的影响[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2020, 42(3): 146-155.

[5] 叶建斌, 王璐, 杨峰, 等. 类芽孢杆菌发酵原料浸提液提升再造烟叶品质[J]. 中国烟草学报, 2019, 25(1): 33-38.

[6] 朱宏福, 堵劲松, 常纪恒, 等. X 射线法无损测定造纸法再造烟叶涂布率[J]. 烟草科技, 2019, 52(6): 99-104.

[7] 惠建权, 李涵, 卫青, 等. 涂布率对再造烟叶综合品质的影响[J]. 光谱实验室, 2012, 29(3): 1 729-1 733.

[8] LIANG Miao, ZHANG Ke, LEI Ping, et al. Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar derived from co-hydrothermal carbonization of tobacco residues and graphene oxide[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2020, 10(1): 189-201.

[9] FAN Yu-yang, LI Lu-wei, NAKORN Tippayawong, et al. Quantitative structure-reactivity relationships for pyrolysis and gasification of torrefied xylan[J]. Energy, 2019, 188: 116119.

[10] LEI Zhi-hui, WANG Sheng-dan, FU Hao-cheng, et al. Thermal pyrolysis characteristics and kinetics of hemicellulose isolated from *Camellia Oleifera* Shell[J]. Bioresource Technology, 2019, 282: 228-235.

[11] MA Zhong-qing, CHEN Deng-yu, GU Jie, et al. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 89: 251-259.

[12] SRIRAM A, SWAMINATHAN G. Pyrolysis of Musa balbisiana flower petal using thermogravimetric studies[J]. Bioresource Technology, 2018, 265: 236-246.

[13] TIAN Ling-hui, SHEN Bo-xiong, XU Huan, et al. Thermal behavior of waste tea pyrolysis by TG-FTIR analysis[J]. Energy, 2016, 103: 533-542.

[14] CHEN Deng-yu, LIU Dong, ZHANG Hong-ru, et al. Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields[J]. Fuel, 2015, 148: 79-86.

（上接第 9 页）

[3] SATO K, TORIYAMA M. Effect of pyrroloquinoline quinone (PQQ) on melanogenic protein expression in murine B16 melanoma[J]. Journal of Dermatological Science, 2009, 53(2): 140-145.

[4] KIM J, KOBAYASHI M, FUKUDA M, et al. Pyrroloquinoline quinone inhibits the fibrillation of amyloid proteins[J]. Prion, 2010, 4(1): 26-31.

[5] HARA H, HIRAMATSU H, ADACHI T. Pyrroloquinoline quinone is a potent neuroprotective nutrient against 6-hydroxydopamine-induced neurotoxicity[J]. Neurochemical Research, 2007, 32(3): 489-495.

[6] KUMAZAWA T, HIWASA T, TAKIGUCHI M, et al. Activation of ras signaling pathways by pyrroloquinoline quinone in NIH3T3 mouse fibroblasts[J]. International Journal of Molecular Medicine, 2007, 19(5): 765-770.

[7] DUINE J A, FRANK JZN J, JONGEJAN J A. PQQ and quinoprotein enzymes in microbial oxidations[J]. FEMS Microbiology Letters, 1986, 32(3): 165-178.

[8] MITCHELL A E, JONES A D, MERCER R S, et al. Characterization of pyrroloquinoline quinone aminoacid derivatives by electrospray ionization mass spectrometry and detection in human milk[J]. Analytical Biochemistry, 1999, 269(2): 317-325.

[9] IKEMOTO K, MORI S, MUKAI K. Synthesis and crystal structure of pyrroloquinoline quinol ($PQQH_2$) and pyrroloquinoline quinone (PQQ)[J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2017, 73(3): 489-497.

[10] SHANKAR B, PANDEY R, AMIN P, et al. Role of glutathione in augmenting the anticancer activity of pyrroloquinoline quinone (PQQ)[J]. Redox Report, 2010, 15(4): 146-154.

[11] SHEN Jian-gang. Reactive nitrogen species: Dual roles for blood brain barrier disruption and brain repairs in cerebral ischemia and reperfusion injury[J]. Acta Biophysica Sinica, 2012, 28(4): 295-306.

[12] 张光银, 张军平. 益肾健脾涤痰散结法治疗心脑血管疾病的机制研究[J]. 辽宁中医杂志, 2016(4): 734-735.

[13] 冯学珍, 伍善广, 韦啟球, 等. 网地藻多糖清除 DPPH·自由基活性的动力学研究[J]. 广西植物, 2017, 37(5): 647-652.