

文章编号: 1006-3080(2025)04-0453-07

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20241014003

二元醇对含烟碱三元体系气-液相平衡的影响

牛亚鹏¹, 李博¹, 李世杰¹, 聂长武¹, 邓芙蓉², 季常征², 彭昌军², 王艺璇^{1,3}

(1. 河南中烟工业有限责任公司技术中心, 郑州 450000; 2. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237; 3. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

摘要:为探究加热卷烟制品雾化气溶胶主要成分的释放规律, 以二元醇(1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、乙二醇)为雾化剂构筑的烟碱/水/二元醇、烟碱/丙三醇/二元醇等三元体系为发烟体系模型, 利用似导体屏蔽链节活度系数模型(COSMO-SAC)预测了恒温体系气-液相平衡时气溶胶组分的变化规律。结果表明: 对于烟碱/水/二元醇体系, 不同二元醇的气-液相平衡所表现出的规律极为相似, 液相中水的摩尔分数增加会导致气相中烟碱的摩尔分数先下降后升高; 当水的摩尔分数较低或较高时, 温度越低越有利于烟碱的气化释放; 1,3-丙二醇促进烟碱气化的能力要高于1,2-丙二醇的能力。对于烟碱/丙三醇/二元醇体系, 不同二元醇的气-液相平衡所表现出的规律基本一致, 丙三醇对烟碱气化具有明显促进作用。促进烟碱气化的能力由高到低的顺序为1,3-丙二醇 > 乙二醇 > 1,2-丙二醇, 且温度越低越有利于烟碱气化。

关键词:烟碱; 加热卷烟; 二元醇; 气-液相平衡; COSMO-SAC 模型

中图分类号: TQ015.9

文献标志码: A

作为一种新兴的雾化产品, 电子烟和加热卷烟等借助非燃烧的加热方式实现了含烟碱气溶胶的产生与释放, 其抽吸体验与传统香烟不同, 但市场占有率正逐年升高^[1-3]。在抽吸烟间隔中, 这种产品发烟体系含有的烟碱/雾化剂等, 在加热腔内受热后将部分转化为气态物质, 并趋近于气-液相平衡状态, 实现二者的协同释放。以加热卷烟为例, 用户的抽吸体验将由烟碱/雾化剂等的协同释放效果所决定^[4-7], 且释放率会随烟草基质的不同、加热温度的改变以及烟支长度的变化而变化^[8-9]。发烟段材料在受热条件下的传质和相平衡状态从根本上影响着烟碱和雾化剂等多种物质的释放特性和递送效率。为了从理论上研究烟碱/雾化剂在热驱动下的挥发行为, 我们曾以丙三醇(甘油)、1,2-丙二醇、烟碱(仅考虑游离烟碱)和水组成的混合系统为研究对象, 设定混合物首先在一定温度下液化, 然后气化并达到气-液平衡, 并通过似导体屏蔽链节活度系数模型(COSMO-SAC)^[10-12]

预测了含烟碱系统的气-液相平衡^[13], 以上研究从热力学角度系统探究温度以及丙三醇、水、1,2-丙二醇对气溶胶组成的影响规律, 结果表明, 提高丙三醇含量能促进烟碱在低温下的释放, 与实验观测结果一致^[14], 这说明热力学方法是探讨烟碱在热驱动下释放行为的有效工具^[6,15]。

烟碱气溶胶主要由水、1,2-丙二醇、丙三醇和烟碱组成。分子动力学模拟表明水、1,2-丙二醇、丙三醇、烟碱主要依赖分子之间的氢键形成气溶胶团簇, 团簇的核心主要是水分子, 烟碱包裹在团簇的最外层, 1,2-丙二醇和丙三醇作为桥梁居于核心与最外层之间^[16]。作为雾化剂使用时, 不同种类多元醇的作用各不相同^[14], 如1,2-丙二醇在烟草制品中可起到运输烟气和稳定香气的作用^[17], 丙三醇可增加烟雾量^[18-19]。实际上, 1,2-丙二醇也可用1,3-丙二醇和乙二醇代替, 研究表明1,3-丙二醇不仅能诱导气溶胶形成更高的空气动力学直径, 而且比1,2-丙二醇具有更好促进烟

收稿日期: 2024-10-14

基金项目: 河南中烟工业有限责任公司项目(AW2022023)

作者简介: 牛亚鹏(1994—), 男, 河南郑州人, 硕士生, 工程师, 主要研究方向为烟草化学及新型烟草制品

通信联系人: 王艺璇, E-mail: wangeexuan@163.com

引用本文: 牛亚鹏, 李博, 李世杰, 等. 二元醇对含烟碱三元体系气-液相平衡的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(4): 453-459.

Citation: NIU Yapeng, LI Bo, LI Shijie, et al. Effect of Dihydric Alcohol on the Vapor-Liquid Phase Equilibrium of Nicotine-Containing Ternary Systems[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(4): 453-459.

碱输送的能力^[6];乙二醇能有效移除烟草茎的木质素而有利于烤烟片的再生产^[20],实际检测中亦发现有乙二醇的存在^[21],并参与气溶胶的形成。然而,以不同二元醇作为雾化剂时,发烟体系中烟碱的释放情况鲜有系统探讨。基于此,结合前期对烟碱/水(甘油)/1,2-丙二醇体系的研究结果^[13],本文采用 COSMO-SAC 模型进一步预测了乙二醇和 1,3-丙二醇对含烟碱发烟体系的恒温气-液相平衡的影响,探讨了温度、乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇的含量对烟碱释放以及气溶胶组成的影响规律。

1 计算方案

COSMO-SAC 模型通过分子结构优化获得的表面链节电荷密度等信息可完成相平衡等性质的预测^[10-12]。本文借助软件 Material Studio(V7.0)中的 DMol3 模块、使用 GGA/VWN-BP 密度泛函形式和 DNP+基组对分子结构进行优化,得到 COSMO 文件和分子间的相互作用能,重点是获得相关物质表面电荷密度分布图(σ -profile)。其中,分子 i 与 j 之间的相互作用能为:

$$IE = E_{i+j} - E_i - E_j \quad (1)$$

式中,IE 为相互作用能, kJ/mol^{-1} ; E 为单一体系的能量, kJ/mol^{-1} ; E_{i+j} 为分子 i 和 j 混合体系的能量。

假设含烟碱体系中气相为理想气体混合物,气-液平衡时,有:

$$py_i = p_i^s x_i \gamma_i \quad (2)$$

式中, p 为系统总压; x_i 和 y_i 分别为组分 i 在液相和气相中的摩尔分数; γ_i 为组分 i 在液相中的活度系数,由 COSMO-SAC 模型计算。 p_i^s 为组分 i 的饱和蒸气压,可由 Antoine 方程计算^[13,22-23]。由 Antoine 方程可知,在研究的温度范围内,饱和蒸气压由高到低的顺序为:水 > 1,2-丙二醇 > 乙二醇 > 1,3-丙二醇 > 烟碱 > 丙三醇,且水的饱和蒸气压要远高于其他物质的饱和蒸气压,而烟碱与丙三醇的饱和蒸气压要远低于其他物质的饱和蒸气压。

为系统研究不同二元醇对含烟碱体系气-液相平衡的影响规律,本文设计了 4 个三元体系:烟碱/水/乙二醇、烟碱/丙三醇/乙二醇、烟碱/水/1,3-丙二醇、烟碱/丙三醇/1,3-丙二醇,有关 1,2-丙二醇的详细结果可参阅先前工作^[13]。参考实际烟丝组成,本文计算中将液相烟碱的含量固定,再考察另外两个物质含量变化对相平衡的影响。对于恒温相平衡的计算,温度分别设置为 473.15、493.15、533.15 K 和 573.15 K。

2 结果与讨论

2.1 σ -profile 与相互作用能

图 1 示意了不同物质的 σ -profile,图中示出的两条垂直虚线代表氢键的截断值($\sigma = \pm 0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), $\sigma < -0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$ 的区域表示分子可提供质子形成氢键, $\sigma > 0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$ 的区域表示分子可接受质子形成氢键;其他则为非极性区。 σ -profile 体现了分子表面的极化作用,也决定着分子间作用能的大小。

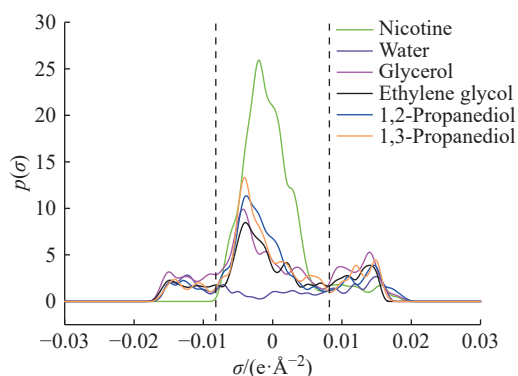


图 1 物质的 σ -profile

Fig. 1 σ -profile of substances

由图 1 可知,烟碱在非极性区的峰形最高,在氢键供体区几乎表现为一条平行于 σ 轴的直线,仅在氢键受体区会出现峰,说明烟碱仅可作为氢键受体接受质子形成氢键。但水和醇无论在氢键供体区还是在受体区均存在峰,表明它们既可交叉缔合形成氢键,也可自缔合形成氢键。在非极性区,1,3-丙二醇的峰高要稍大于 1,2-丙二醇、丙三醇和乙二醇的峰高,这说明乙二醇的极性最强。但从氢键供体区峰的高度以及峰位置离氢键分隔线距离的远近可知,丙三醇提供质子能力最大,即丙三醇更容易与烟碱形成氢键,其次是 1,2-丙二醇。

表 1 给出了不同物质间相互作用能的计算结果。可见,烟碱与丙三醇的相互作用最强,其次为烟碱与 1,2-丙二醇,这与图 1 中 σ -profile 显示的不同物质提供质子能力大小相吻合。在无烟草体系中,水与丙三醇的相互作用最强,而水与不同二元醇的相互作用接近,原因在于丙三醇多了一个羟基结构,它在 σ -profile 供体区的峰最高。

2.2 烟碱/水/二元醇三元体系的气-液相平衡预测

基于目前再造烟叶配方和前期研究结果^[13],预测固定烟碱的液相摩尔分数为 $x_{\text{nicotine}} = 0.015$ 。图 2 所示为烟碱/水/乙二醇体系在 493.15 K 时气-液相平

表1 不同分子间的相互作用能

Table 1 Interaction energy between different molecules

Molecule	Interaction energy/(kJ·mol ⁻¹)		
	Nicotine	Glycerol	Water
Ethylene glycol	-30.99	-33.96	-26.24
1,2-Propanediol	-39.20	-22.79	-26.70
1,3-Propanediol	-30.21	-25.60	-25.41
Glycerol	-43.62	—	-32.90
Water	-28.90	-32.90	—

衡的 COSMO-SAC 模型的预测结果,图中不同颜色的线代表气相中各物质的摩尔分数 (y) 随液相摩尔分数 (x) 的变化规律。研究表明,随 x_{water} 的增加,气相中乙二醇的摩尔分数先急剧下降,后下降幅度变小;水的摩尔分数先增加较快,后趋于平缓。由于体系中液相烟碱的摩尔分数始终维持在 0.015,烟碱/水/乙二醇可近似为水与乙二醇组成的二元理想溶液,水与乙二醇的 γ_i 稍大于 1,因而气相中水和乙二醇的摩尔分数随其液相的摩尔分数增加而增加^[23]。随着 x_{water} 的增加,气相中烟碱的摩尔分数先稍有降低,随后在一定组成范围维持不变,最后稍有增加。气相烟碱的组成始终较低,这是由烟碱的饱和蒸气压极低(与水的饱和蒸气压相比)以及 $x_{\text{nicotine}} = 0.015$ 共同造成。

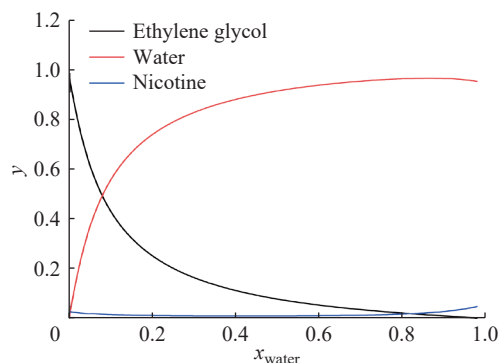


图2 烟碱/水/乙二醇气相组成预测结果

Fig. 2 Prediction results of gas phase composition for nicotine/water/ethylene glycol

不同温度下烟碱气化能力与液相中水的摩尔分数有关,具体结果如图3所示。当水的摩尔分数在 0.3~0.9 时,温度对气相中烟碱的组成基本无影响。超出这个范围,温度越低,气相中烟碱的摩尔分数越高,即低温有利于烟碱的气化释放,这与气溶胶释放随温度变化的实验规律基本一致^[14]。按式(2)所示,气相组成 y_i 由液相组成 x_i 、饱和蒸气压 p_i^s 与活度系数 γ_i 共同决定。温度对 p_i^s 的影响程度远高于对 γ_i 的

影响程度^[13,23]。研究发现,水与乙二醇的 γ_i 一般稍大于 1 且对温度不敏感,但烟碱的 γ_i 远大于水和乙二醇的 γ_i ,并随温度升高而降低^[13]。另一方面,相同温度下 p_i^s 大小顺序为水 > 乙二醇 > 烟碱,但随着温度升高, p_i^s 增加幅度大小为乙二醇 > 烟碱 > 水。综合温度对 p_i^s 和 γ_i 的影响,发现随温度升高, $p_i^s \gamma_i$ 的增加幅度为乙二醇 > 烟碱 > 水,表现为气相中水的摩尔分数会随温度升高而降低,乙二醇摩尔分数随温度升高而增加。

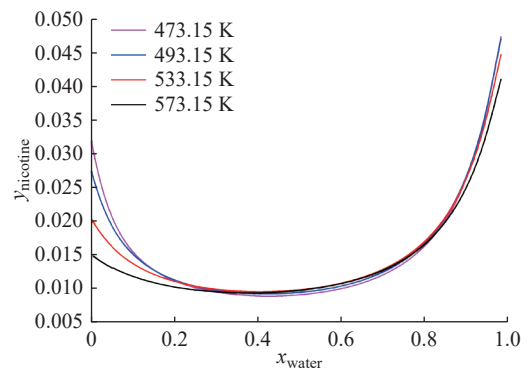


图3 温度对烟碱/水/乙二醇气相烟碱组成的影响

Fig. 3 Effect of temperature on gas phase composition of nicotine for nicotine/water/ethylene glycol

图4所示为烟碱/水/1,3-丙二醇在 493.15 K 时气-液相平衡的 COSMO-SAC 模型的预测结果。随 x_{water} 的增加,气相中 1,3-丙二醇的摩尔分数先急剧降低,后缓慢降低。气相中水的摩尔分数先增加较快,随后趋于平缓。气相中烟碱的摩尔分数则先降低,随后在一定范围维持稳定,最后稍有增加。研究体系的规律与烟碱/水/乙二醇体系极为类似。此外,与水的饱和蒸气压相比,烟碱的饱和蒸气压极低,且在体系中 x_{nicotine} 始终固定为 0.015 这个较低的值,导致在全浓度范围内气相中烟碱的组成始终较低。

在烟碱/水/1,3-丙二醇体系中,随温度升高式(2)所示的 $p_i^s \gamma_i$ 增加幅度大小为 1,3-丙二醇 > 烟碱 > 水,这将导致随温度升高气相中 1,3-丙二醇摩尔分数的增加,水摩尔分数的降低;温度对 1,3-丙二醇的 $p_i^s \gamma_i$ 的影响规律与乙二醇相似。

图5示出了温度对气相中烟碱的摩尔分数的影响,结果表明,当 x_{water} 小于 0.1 或大于 0.9 时,温度越低,气相中烟碱的摩尔分数越高,这与图3所示的含乙二醇的体系相同。但 x_{water} 在 0.1~0.9 之间时,温度越高,气相中烟碱摩尔分数会稍高,即温度对气相烟碱摩尔分数的影响会随液相组成的变化发生改变。

结合对 1,2-丙二醇的研究结果^[13] 发现,在烟碱/水/二元醇三元体系中,尽管乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇存在分子结构差异,但气-液相平衡所表现出

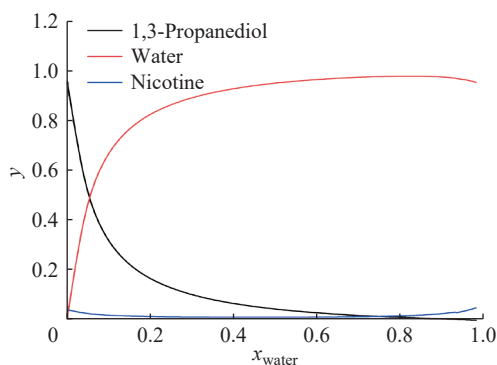


图 4 烟碱/水/1,3-丙二醇气相组成预测结果

Fig. 4 Prediction results of gas phase composition for nicotine/water/1,3-propanediol

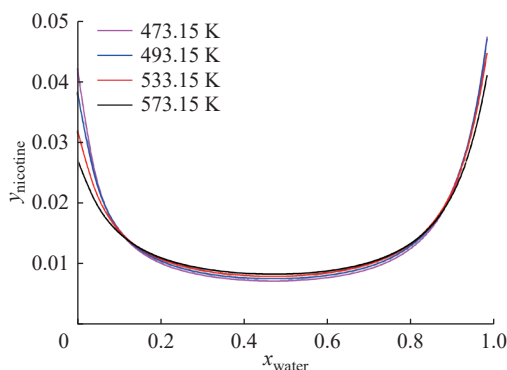


图 5 温度对烟碱/水/1,3-丙二醇气相组成的影响

Fig. 5 Effect of temperature on gas phase composition of nicotine for nicotine/water/1,3-propanediol

的变化规律极为相似。当 x_{nicotine} 固定为 0.015 时, 烟碱/水/二元醇这个三元体系实际上可近似处理为水与二元醇组成的二元体系, 这个二元体系均可视为理想溶液^[23], 其气-液相平衡会呈现相同的变化规律。当在二元体系中加入极少量的烟碱时, 所呈现的现象也应相似。由图 3、图 5 可得, 随着 x_{water} 增加, 气相中烟碱的摩尔分数均先降低, 然后基本不变, 最后升高, 呈近 U 形分布特征。图 6 示出了 493.15 K 时的醇的种类对气相中烟碱的摩尔分数的影响。由图可知, 只有当 x_{water} 较低或较高时, 烟碱的相平衡常数 K_i ($K_i = y_i/x_i$) 才能大于 1, 这也意味着在烟丝配方中, 较低或较高的水含量有利于烟碱的气化释放。

当 $x_{\text{water}} < 0.12$ 时, 1,3-丙二醇体系中气相烟碱的摩尔分数 y_{nicotine} 要高于乙二醇体系的 y_{nicotine} 和 1,2-丙二醇体系中的 y_{nicotine} , 即 1,3-丙二醇促进烟碱气化的能力要高于乙二醇和 1,2-丙二醇。在 $x_{\text{water}} \geq 0.12$ 时, y_{nicotine} 大小顺序为乙二醇 > 1,3-丙二醇 > 1,2-丙二醇, 由此说明, 1,3-丙二醇和乙二醇促进烟碱的气化能力均要高于目前所采用的 1,2-丙二醇的能力, 这或许与分子间的相互作用能有关。由表 1 可知, 水与不同种类二元醇的相互作用相差不大, 但烟碱与二元醇的

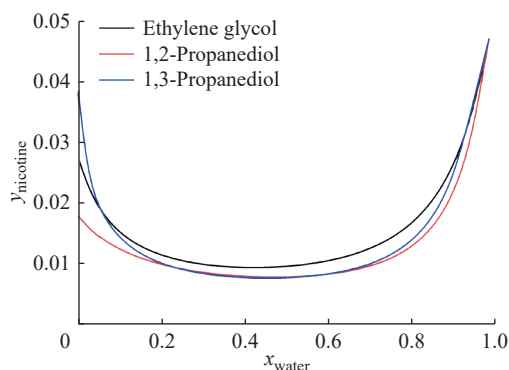


图 6 烟碱/水/二元醇体系中醇的种类对气相烟碱组成的影响

Fig. 6 Effect of alcohol type on gas phase composition of nicotine in nicotine/water/diol system

相互作用会出现较大差别, 其中烟碱与 1,2-丙二醇间的相互作用能最高 (-39.20 kJ/mol), 烟碱与 1,3-丙二醇的相互作用能最低 (-30.21 kJ/mol), 即烟碱与 1,2-丙二醇较强的相互作用将不利于烟碱的气化释放。研究人员对 1,3-丙二醇替代 1,2-丙二醇进行了实验探究, 发现 1,3-丙二醇能加大含烟碱气溶胶的输出量^[6], 本文的预测结果完全支撑了实验结果。

2.3 烟碱/丙三醇/二元醇三元体系气-液相平衡的预测

对于烟碱/丙三醇/二元醇三元体系, 固定烟碱的液相摩尔分数 x_{nicotine} 为 0.040。图 7 所示为 493.15 K 下烟碱/丙三醇/乙二醇体系的 COSMO-SAC 预测结果。结果显示, 当液相丙三醇 x_{glycerol} 逐渐增加时, 气相中丙三醇的摩尔分数将逐渐增加, 乙二醇的摩尔分数则下降。实际上, 当 x_{nicotine} 固定为 0.040 时, 烟碱/丙三醇/乙二醇可视为二元体系, 这个体系可近似为理想溶液, 因而气相中丙三醇与乙二醇的摩尔分数随对应液相组成的增加而增加。值得注意的是, 三元体系中的气相烟碱的摩尔分数也将随 x_{glycerol} 增加而增加^[23], 原因在于丙三醇与烟碱间的相互作用能 (-43.62 kJ/mol) 强, 丙三醇的气化也会促进烟碱的气化, 即提高烟丝中丙三醇的摩尔分数有利于烟碱的气化释放, 这与实验结果一致^[14]。尽管液相烟碱的摩尔分数仅为 0.040, 但气相中烟碱的摩尔分数始终大于丙三醇的摩尔分数, 主要有 3 方面因素导致这个现象: (1) 烟碱的 p_i^s 要比丙三醇的稍高, 相较于烟碱, 丙三醇不易挥发。(2) 乙二醇与丙三醇间的相互作用能 (-33.96 kJ/mol) 大于乙二醇和烟碱间的相互作用能 (-30.99 kJ/mol), 乙二醇的存在进一步降低了丙三醇的气化能力。(3) 预测烟碱的 γ_i 也远大于丙三醇, 按式 (2) 所示, 即使 x_{nicotine} 仅为 0.040, 但烟碱的 $p_i^s x_i \gamma_i$ 会大于丙三醇。其他温度下的变化规律与 493.15 K 下的规律类似。

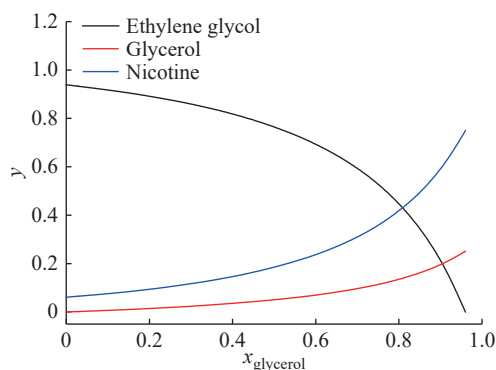


图7 烟碱/丙三醇/乙二醇气相组成预测结果

Fig. 7 Prediction results of gas phase composition of nicotine/glycerol/ethylene glycol

图8示出了温度对气相中烟碱摩尔分数的影响。COSMO-SAC的预测结果表明,随着温度升高, $p_i^s \gamma_i$ 的增加幅度大小为丙三醇>乙二醇>烟碱,总的效果是随着温度升高,气相中烟碱的摩尔分数降低、丙三醇的摩尔分数增加,而乙二醇摩尔分数则根据气相组成归一化的要求而定。总之,随着液相丙三醇摩尔分数增加和体系温度的降低,气相中烟碱的摩尔分数亦增加。

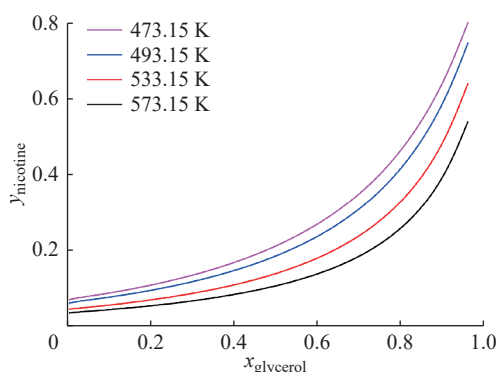


图8 温度对烟碱/丙三醇/乙二醇气相烟碱组成的影响

Fig. 8 Effect of temperature on gas phase composition of nicotine for nicotine/glycerol/ethylene glycol

图9所示为493.15 K下烟碱/丙三醇/1,3-丙二醇体系的COSMO-SAC预测结果。随着 x_{glycerol} 增加,气相中丙三醇的组成增加,1,3-丙二醇则下降,但气相中的烟碱摩尔分数却是逐步增加的,即提高液相中丙三醇的摩尔分数有利于烟碱的气化释放。此外,气相中烟碱的摩尔分数始终大于丙三醇的摩尔分数。很明显,烟碱/丙三醇/1,3-丙二醇所呈现的规律与图7示意的烟碱/丙三醇/乙二醇体系极为相似。这是因为丙三醇/1,3-丙二醇也可视为理想溶液^[23],且烟碱的 $p_i^s x_i \gamma_i$ 会大于丙三醇的 $p_i^s x_i \gamma_i$ 。

由图10可得,气相烟碱的摩尔分数会随着温度的增加而减小,原因在于随着温度升高, $p_i^s \gamma_i$ 的增加幅度大小为丙三醇>1,3-丙二醇>烟碱,总的效果是气

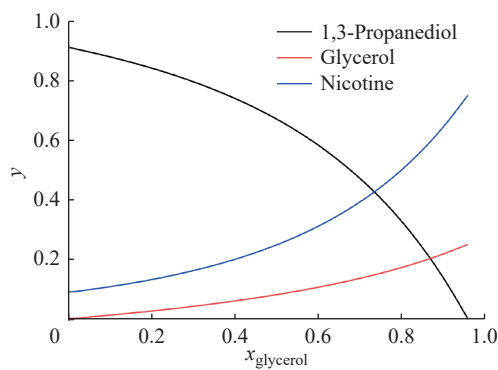


图9 烟碱/丙三醇/1,3-丙二醇气相组成预测结果

Fig. 9 Prediction results of gas phase composition of nicotine/glycerol/1,3-propanediol

相中烟碱的摩尔分数会随温度升高而降低,同时丙三醇的摩尔分数随温度的升高而增加。图10示出了温度对气相中烟碱的摩尔分数的影响,结果可得低温有利于烟碱的气化释放,这与文献报道的实验结论一致^[14]。

结合对1,2-丙二醇的研究^[13]发现,二元醇对烟碱/丙三醇/二元醇三元体系气-液相平衡的影响趋势基本一致,具体结果见图11。最明显的是,随着液相丙三醇摩尔分数的增加,气相中烟碱的摩尔分数均会增加,烟碱的相平衡常数 $K_i = y_i/x_i$ 甚至可达到25左右,即丙三醇对于促进烟碱的气化具有明显作用。此外,1,3-丙二醇体系中气相烟碱的摩尔分数始终高于乙二醇和1,2-丙二醇。这与表1显示的二元醇与烟碱之间相互作用能的大小顺序一致,这说明在相同条件下,1,3-丙二醇促进烟碱气化的能力要高于乙二醇和1,2-丙二醇,即1,2-丙二醇完全可用1,3-丙二醇和乙二醇替代。考虑到乙二醇容易被代谢氧化生成有毒的草酸,实际可用1,3-丙二醇替代,其效果已被实验证实^[6]。

比较图6所示的烟碱/水/二元醇三元体系和图11所示的烟碱/丙三醇/二元醇三元体系,发现二者存在

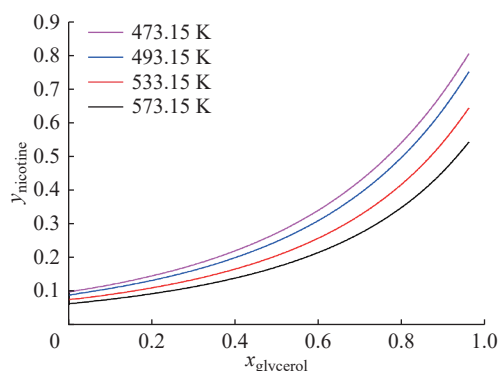


图10 温度对烟碱/丙三醇/1,3-丙二醇气相烟碱组成的影响

Fig. 10 Effect of temperature on gas phase composition of nicotine for nicotine/glycerol/1,3-propanediol

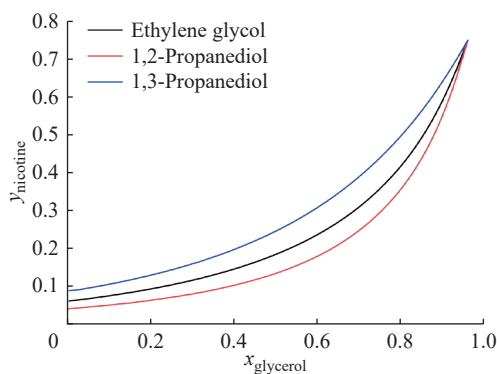


图 11 烟碱/丙三醇/二元醇体系中醇的种类对气相烟碱组成的影响

Fig. 11 Effect of alcohol type on gas phase composition of nicotine in nicotine/glycerol/diol system

一定差异, 前者的气相中烟碱的占比较低, 且随液相中水的摩尔分数的增加表现出 U 型分布特征; 后者的气相中烟碱的摩尔分数较高, 且随液相中丙三醇的摩尔分数的增加而增加。原因可能是图 6 所示体系中烟碱的 $x_{\text{nicotine}} = 0.015$ 要比图 11 所示体系中 $x_{\text{nicotine}} = 0.040$ 低。更重要的是, 烟碱 p_i^s 要远低于水和二元醇的 p_i^s , 这将导致烟碱/水/二元醇体系在 $x_{\text{nicotine}} = 0.015$ 的条件下气相中烟碱的摩尔分数很低。然而, 对于烟碱/丙三醇/二元醇体系, 烟碱和丙三醇的 p_i^s 虽极低, 但二者数值相近, 且因丙三醇与烟碱的相互作用能强 (-43.62 kJ/mol), 导致气相中烟碱的摩尔分数高并随液相丙三醇摩尔分数的增加而增加。

3 结论

基于 COSMO-SAC 模型, 在 473.15、493.15、533.15 K 和 573.15 K 这 4 个温度条件下, 比较了 1,3-丙二醇、乙二醇和 1,2-丙二醇 3 种二元醇对含烟碱三元体系恒温气-液相平衡的影响, 预测了体系中烟碱的气化释放能力, 得出以下结论:

(1) 对于烟碱/水/二元醇体系, 当固定烟碱的液相摩尔分数 x_{nicotine} 为 0.015 时, 不同二元醇所呈现的气-液相平衡规律极为相似。液相中水摩尔分数的增加会导致气相中烟碱的组成先下降后升高。当水的摩尔分数较高或者较低时, 温度越低越有利于烟碱的气化释放。在全浓度范围内, 1,3-丙二醇促进烟碱气化的能力要高于 1,2-丙二醇的能力。

(2) 对于烟碱/丙三醇/二元醇体系, 当固定烟碱的液相摩尔分数 x_{nicotine} 为 0.040 时, 不同二元醇呈现的气-液相平衡规律基本一致。随着液相丙三醇摩尔分数的增加, 气相中烟碱的摩尔分数均会增加, 即丙三醇可促进烟碱气化释放。促进烟碱气化的能力由

高到低的顺序为 1,3-丙二醇 > 乙二醇 > 1,2-丙二醇, 且温度越低越有利于烟碱气化。

参考文献:

- [1] 杨文武, 况利平. 鉴别电子烟中天然烟碱和合成烟碱的分析方法研究进展 [J]. 中国烟草学报, 2024, 30(5): 109-118.
- [2] 刘钴福, 窦玉青, 张本强, 等. 烘烤工艺对加热卷烟烤烟原料香气成分及感官质量的影响 [J]. 中国烟草科学, 2022, 43(3): 57-63.
- [3] 马润, 陈绍全, 吴建霖, 等. 市场主流加热烟草制品烟草基质段比较分析 [J]. 中南农业科技, 2023, 44(9): 62-67, 83.
- [4] 肖卫强, 周国俊, 蒋健, 等. 加热卷烟制品传热与烟气流动过程数值模拟 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2021, 47(1): 35-40.
- [5] 王康, 柳均, 肖少红, 等. GC-TCD 法同时检测加热不燃烧卷烟气溶胶水分, 及烟碱、丙三醇、1, 2-丙二醇、三乙酸甘油酯和薄荷醇的释放量 [J]. 烟草科技, 2019, 52(3): 63-68.
- [6] BERTRAND P, BONNARME V, PICCIRILLI A, et al. Physical and chemical assessment of 1, 3-propanediol as a potential substitute of propylene glycol in refill liquid for electronic cigarettes [J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 10702.
- [7] 窦玉青, 王超, 赵文涛, 等. 基于加热卷烟的国内烟草原料低温热解香气成分差异性分析 [J]. 甘肃农业大学学报, 2024, 59(1): 203-210.
- [8] 张文军, 吴建霖, 陈宇超, 等. 国外加热卷烟芯材配方设计及制备工艺技术分析 [J]. 中国造纸, 2024, 43(6): 87-95.
- [9] 吴金凤, 张燕, 高峰涵, 等. 不同烟支长度对加热卷烟烟气主要成分逐口释放量的影响 [J]. 安徽农业科学, 2023, 51(7): 200-203, 230.
- [10] LIN S T, SANDLER S I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(5): 899-913.
- [11] HSIEH C M, SANDLER S I, LIN S T. Improvements of COSMO-SAC for vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium predictions [J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 297(1): 90-97.
- [12] CHEN G, SONG Z, QI Z W. Transformer-convolutional neural network for surface charge density profile prediction: Enabling high-throughput solvent screening with COSMO-SAC [J]. Chemical Engineering Science, 2021, 246: 117002.
- [13] 邓芙蓉, 季常征, 牛亚鹏, 等. 含烟碱多元系统气-液相平衡的理论预测 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2024, 50(4): 517-523.
- [14] 王孝峰, 周顺, 何庆, 等. 加热状态下烟草气溶胶释放特性的影响因素: 温度、甘油和气氛 [J]. 烟草科技, 2017, 50(10): 48-54.
- [15] HUTZLER C, PASCHKE M, KYUSCHINSKI S, et al. Chemical hazards present in liquids and vapors of electron-

- ic cigarettes[J]. *Archives of Toxicology*, 2014, 88(7): 1295-1308.
- [16] 杨犁, 郑才玉, 牛亚鹏, 等. 分子动力学模拟加热卷烟气溶胶团簇微结构 [J]. *中国烟草学报*, 2024, 30(3): 11-18.
- [17] 胡安福, 刘珊, 杨君, 等. 丙二醇对烟叶加热非燃烧状态下烟气释放的影响 [J]. *河南农业大学学报*, 2016, 50(6): 818-822.
- [18] 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.
- [19] 朱龙杰, 曹毅, 秦艳华, 等. 甘油施加比例对加热卷烟薄片热性能及热解产物的影响 [J]. *中国烟草学报*, 2022, 28(5): 8-16.
- [20] CHEN Z, DING L, LI D, *et al.* Investigation on the lignin removal from tobacco stem by a solvothermal method using ethylene glycol as a solvent[J]. *Contributions to Tobacco & Nicotine Research*, 2022, 31(2): 106-111.
- [21] HAHN J, MONAKHOVA Y B, HENGGEN J, *et al.* Electronic cigarettes: Overview of chemical composition and exposure estimation[J]. *Tobacco Induced Diseases*, 2014, 12(1): 1-12.
- [22] 邓芙蓉, 季常征, 牛亚鹏, 等. 基于 COSMO-SAC 模型预测烟碱+醇二元体系气-液相平衡 [J]. *过程工程学报*, 2024, 24(3): 338-345.
- [23] 邓芙蓉. 含烟碱系统气液相平衡的理论预测 [D]. 上海: 华东理工大学, 2023.

Effect of Dihyric Alcohol on the Vapor-Liquid Phase Equilibrium of Nicotine-Containing Ternary Systems

NIU Yapeng¹, LI Bo¹, LI Shijie¹, NIE Changwu¹, DENG Furong², JI Changzheng², PENG Changjun², WANG Yixuan^{1,3}
(1. Technology Center, China Tobacco He'nan Industrial Co. Ltd, Zhengzhou 450000, China; 2. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In order to investigate the release behavior of the main components of atomized vapor in heated tobacco products, the ternary systems of nicotine/water/diol and nicotine/glycerol/diol are constructed using diols (1,2-propanediol, 1,3-propanediol, ethylene glycol) as atomizers. These systems were studied by the conductor-like screening model for segment activity coefficient (COSMO-SAC) model at constant temperature. It is found that the vapor-liquid equilibria of different diols are very similar to those of nicotine/water/diols. The content of nicotine in the gas phase increases initially and then decreases with the increase in water content in the liquid phase. When the mole fraction of water is either low or high, a decrease in temperature favors the vaporization and release of nicotine. The capacity of 1,3-propylene glycol to facilitate nicotine vaporization exceeds that of 1,2-propylene glycol. For the nicotine/glycerol/diols system, the gas-liquid phase equilibrium of different glycols demonstrates generally consistent patterns. Glycerol can obviously promote the vaporization of nicotine. In the whole concentration range, the ability to promote nicotine vaporization from high to low is 1,3-propylene glycol > ethylene glycol > 1,2-propylene glycol, and a lower temperature enhances the vaporization of nicotine. The results provide theoretical support for the formulation design and optimization of novel tobacco products.

Key words: nicotine; heated tobacco; diols; vapor-liquid equilibrium; COSMO-SAC model

(责任编辑: 王晓丽)