

기능성 실리카겔과 침착 활성탄에 의한 주류연 중 시안화수소와 알데히드의 선택적 흡착

임희진^{*} · 신창호 · 양범호 · 홍진영 · 고동균 · 이영택

대전광역시 유성구 신성동 302번지, 305-345

KT&G 중앙연구원

(2005년 11월 28일 접수)

Selective Removal of HCN and Aldehydes in Mainstream Smoke by Impregnated Activated Carbon and Functionalized Silica-gel

Heejin Lim, Chang-Ho Shin, Burm-Ho Yang, Jin-Young Hong, Dongkyun Ko and Young-Tack Lee

KT&G Central Research Institute

(Received November 28, 2005)

ABSTRACT : Coconut based activated carbon and silica-gels were impregnated with 3-aminopropyltri ethoxysilan(APS) and N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl triethoxysilane (AEAPS) in order to investigate the effect of the amine group and the pore size of the supports on the removal of hydrogen cyanide(HCN) and aldehydes in mainstream smoke(MS). The physicochemical properties of the supports were analyzed by using thermal gravity analyzer(TGA), N₂ adsorption and desorption isotherms(BET, N₂), and SEM-EDS. According to our experimental data, there was no significant difference in the delivery amount of HCN and aldehydes of non-functionalized silica-gels having meso-pores bigger than 20Å. In the case of silica-gels functionalized with APS(APS silica-gel), the delivery amounts of hydrogen cyanide(HCN) and aldehydes decreased with the increase of APS concentration. Silica-gel functionalized with AEAPS(AEAPS silica-gel) showed higher removal efficiency than that of APS silica-gels. The delivery amounts of HCN and aldehydes of activated carbon impregnated with APS and AEAPS increased with the increase of the APS and AEAPS concentrations. In accordance with the specific surface area analysis results, APS and AEAPS molecules decreased the specific surface area by blocking the micro-pores of the activated carbon. The volatile organic components removal efficiency by the micro-pores was higher than that of the amine group impregnated into the activated carbon.

Keywords : aldehydes, HCN, activated carbon, silica gel, impregnation

담배 엽의 연소에 의해 생성된 기체상, 증기상 및 입자상으로 구성된 담배 연기 중 건강에 유해한 성분들을 선택적으로 감소시키기 위한 목적으

로 원료 및 부활 방법에 따라 다양한 세공을 부여할 수 있고 높은 비표면적을 갖는 활성탄이 담배용 흡착제로 널리 사용되고 있다. 그러나 일반적

*연락처 : 305-805 대전광역시 유성구 신성동 302 번지, KT&G 중앙연구원

*Corresponding author : *KT&G Central Research Institute, 302 Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea*

인 부활 방법을 통해 제조한 활성탄은 극성이 낮고, 높은 비표면적과 작은 세공에 의한 물리 흡착을 하기 때문에 특정 성분에 대한 선택적 흡착능이 낮다. 또한 이러한 활성탄의 pH는 10~11 정도로 암모니아 등의 염기성 물질 및 극성 물질들에 대한 제거효율 또한 낮으며, 담배 맛에 긍정적인 영향을 주는 향료 물질도 함께 흡착하여 향 깎미를 저하 시키는 단점을 가지고 있다. 이러한 활성탄의 특성을 개선하기 위하여 산 처리 과정을 거쳐 활성탄의 pH를 낮게 함으로서 연기 성분 중 암모니아의 제거 효율을 높이는 방법(Kim 등 1997)이 개발되어 있다. 활성탄의 세공 특성 문제를 극복하기 위하여 제올라이트, 세피올라이트 및 활성탄을 혼합하여 제조한 복합 과립 흡착제 등에 관련된 연구가 많이 수행되어져 있다(Kim 등 1994; Lee 등 1992; Raker 등 1996). 또한, HCN(N.-Thanh et al., 2005)이나 Nitrosamine(Xu et al., 2003), CO(Li et al., 2004), NO(Phillip Morris, US4637408, 1987), dienes (Phillip Morris, US6848450, 2005), PAHs (Meier et al., 1999) 등 담배 주류연 내의 특정 성분을 감소시키기 위한 연구가 진행되었다. 이러한 연구에 의하면 아민기가 주류연 중의 HCN 제거에 효과적인 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 3-aminopropylsilane(APS)을 실리카겔(silica gel)에 침착시킨 연구(Phillip Morris, US6595218, 2005)를 바탕으로 이를 실리카겔 및 활성탄에 적용하기 위한 연구를 수행하였다. APS를 실리카겔과 활성탄에 각각 반응 시간과 반응량에 따라 침착시켜 대조구 대비 주류연 중의 HCN과 알데히드에 대한 선택적 흡착능을 살펴보았다. 또한 침착에 의한 아민기 형성의 영향과 함께 세공 특성이 변화되는 것이 이러한 선택적 흡착능에 어떤 차이를 보이는지 알아보려고 한다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 연구에서는 실리카겔과 활성탄에 아미노 실란기를 침착하기 위하여 3-aminopropyltriethoxysilane (APS)과 N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-

trimethoxysilane (AEAPS)를 사용하였다. 실리카겔은 Davisil™, grade 646, 35-60 mesh, 150 Å, 99%, Davisil™, grade 636, 35-60 mesh, 60 Å, 99%의 두 가지 종류를 사용하였으며, 활성탄은 20-80 mesh, 평균 세공 크기 20 Å의 세정활성탄을 사용하였다. 아미노 실란기의 도입에는 3-aminopropyltriethoxy silane (Aldrich 440140, 99%)과 N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane (TCI, A0774)를 사용하였다.

시료 제작

활성탄(AC) 시료 : 에탄올 1000 mL와 증류수 800 mL를 30분간 교반 후 APS 혹은 AEAPS를 각각 정량 투입하여 30분간 교반하여 고르게 분산시켰다. 이후 활성탄 800 g을 넣어 2시간 동안 교반하면서 침착을 시킨 후, 1 mol KOH를 이용하여 용액의 pH를 9~10이 되도록 정량하였다. 이 용액을 7.5시간 동안 교반한 후, 용액 내의 활성탄을 여과하여 105°C에서 24시간 건조시켰다. 이 방법으로 활성탄 무게 대비 3, 6, 15wt% APS를 처리한 시료(AC 3% APS, AC 6% APS, AC 15% APS)와 6wt% AEAPS 처리 활성탄(AC 6% AEAPS)을 제작하여 대조구 활성탄(AC control)과 비교하였다.

실리카겔(SG) 시료: 에탄올 400 mL에 APS 및 AEAPS를 각각 정량 투입한 후 30분간 교반하면서 고르게 분산시켰다. 이 용액에 실리카겔을 100 g 넣고 24시간 교반한 후, 용액내의 실리카겔을 여과하여 105°C에서 24시간 건조시켰다. 150 Å 실리카겔에 APS와 AEAPS를 실리카겔 무게 대비 각 6wt%씩 처리한 것(150 Å SG 6% APS, 150 Å SG 6% AEAPS)과 60 Å 실리카겔에 APS를 6wt% 처리한 것(60 Å SG 6% APS)을 처리하지 않은 대조구(150 Å SG control, 60 Å SG control)와 각각 비교하였다.

분석 및 측정

EDS (Energy Dispersive Spectroscopy): 제작된 활성탄 시료 내에 도입된 APS와 AEAPS의 양을 알아보기 위하여 한국화학연구소에 원소 분

석을 의뢰하여 분석하였다.

Thermal gravimetric analyzer (TGA): 열분해 중량 감소 분석은 TA Instrument사의 SDT2960을 이용하여 수행하였다. 시료 약 20mg을 유속 100mL/min의 대기 하에서 35℃에서 900℃까지 20℃/min의 속도로 승온시키는 조건으로 실리카겔과 활성탄의 중량 감소 경향을 확인하였다.

BET: 제조된 실리카겔과 활성탄의 비표면적 변화와 세공 특성 변화를 분석하기 위하여 Micromeritics사의 ASAP2000과 ASAP2010을 이용하였다. 실험에 사용된 모든 시료들은 10^{-5} torr 이하의 진공에서 250℃로 12시간 이상 탈기시킨 후 분석하였다.

담배 주류연 중의 HCN 제거능 측정: Arista의 HCN 분석 방법에 따라 측정하였다. 담배 주류연 중의 HCN은 메탄올에 포집하여 chloramines T와 pyridine-ester 용액을 가하여 발색시킨 후 518 nm에서 흡수 분광 광도계로 표준 물질과 비교하여 정량하였다. ISO 흡연 조건으로 각각 5개피의 쉘련을 흡연하였다.

담배 주류연 중의 알데히드 제거능 측정: 제조된 활성탄과 실리카겔의 알데히드 제거능을 확인하기 위하여 KT&G 중앙연구원 분석센터의 In House Manual KTGLI-09-01에 따라서 담배 주류연 내의 알데히드를 포집하고 분석하였다. ISO 흡연 조건으로 각각 3개피의 쉘련을 흡연하였다.

결과 및 고찰

EDS 분석 결과

활성탄에서의 APS와 AEAPS의 실제 첨착량을 알아보기 위해 EDS 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 대조구 활성탄 시료(AC control)에서는 Si가 미량 검출되고 있으나, APS나 AEAPS를 처리한 시료들에서는 처리된 실란 물질의 양에 비례하여 Si가 증가하여

나타남을 알 수 있다. 여과 등에 의해 실제 처리된 APS나 AEAPS의 양보다는 적은 양이 활성탄 내에 도입되었다.

Table 1. EDS analysis results of AC

Sample	Si (wt%)	Additional Si (wt%)
AC control	0.48	-
AC 3% APS	2.18	1.97
AC 15% APS	5.81	5.60
AC 6% AEAPS	3.75	3.54

실리카겔의 경우, US Patent 6595218 (2003)의 실시 예를 참조하면, 전체 실리카겔 중량의 6wt%에 해당하는 APS를 150 Å 실리카겔에 첨착할 경우 3-aminopropyl이 전체 실리카겔 중량의 6.55wt%를 차지하는 것으로 알려져 있다.

TGA 결과

Fig. 1의 결과를 살펴보면, 60 Å와 150 Å 실리카겔 대조구 간에는 큰 차이가 없으나, 6% APS 처리구는 300℃ 부근에서 열분해가 두드러지게 일어나는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2에서는 6% AEAPS 처리구 역시 250℃ 부근에서 열분해 현상을 확인할 수 있었다. 이는 실리카겔 표면에

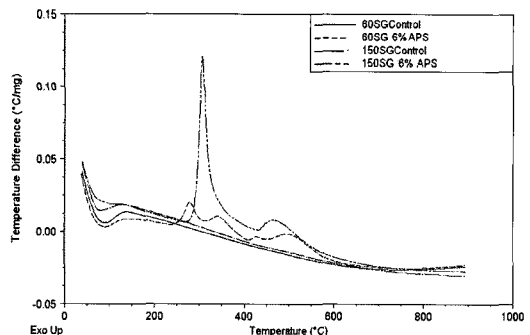


Fig. 1. TGA results of 6% APS functionalized 150 Å SG and 60 Å SG.

첨착된 아미노 실란 그룹이 열분해되면서 나타나는 것으로 사료되며, APS와 AEAPS의 분자 차이가 Fig. 2와 같은 온도 피크 변화로 나타남을 알 수 있었다.

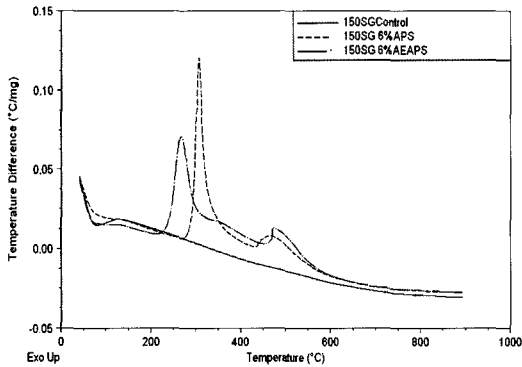


Fig. 2. TGA results of 6% APS functionalized 6% APS functionalized 150 Å SG and 6% AEAPS functionalized 150 Å SG.

활성탄의 TGA 분석 결과에서는 APS와 AEAPS의 처리에 따른 TGA 온도 피크 변화는 실리카겔의 경우만큼 두드러지지 않았다. Fig. 3을 살펴보면, APS의 처리 농도에 따른 온도 피크의 변화는 크지 않으나, 대조구에 비해서 약 40~50°C 정도 온도 피크가 이동된 것을 확인할 수 있다. AEAPS를 활성탄에 처리하는 경우에도 마찬가지로 대조구의 차이는 있으나, 처리 물질에 따른 차이는 크게 나타나지 않았다. 이것은 실란류의 연소 온도가 활성탄의 주요 물질인 탄소보다 더 높기 때문에 발생한 것으로 추측된다. 이러한 결과를 볼 때, 활성탄에서는 APS나 AEAPS가 세공에 들어가 있다가 활성탄의 온도 상승과 연소 시 탄소와 함께 분해되는 것으로 판단된다.

BET 분석 결과

Table 2의 결과를 살펴보면, 활성탄과 실리카겔 모두 APS와 AEAPS의 처리군이 대조구와 비교하여 비표면적이 약간 감소하는 것을 확인할 수 있다. 여기에서 처리 물질에 따른 차이는 확인할 수

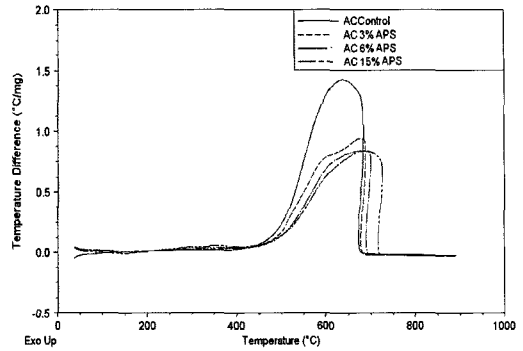


Fig. 3. TGA results of 3, 5, 15% APS functionalized SG.

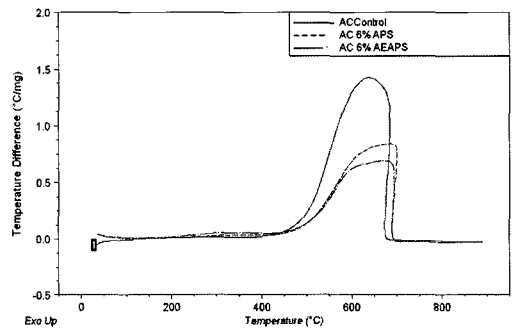


Fig. 4. TGA results of 6% APS impregnated AC and 6% AEAPS impregnated AC.

없는데, 이는 APS와 AEAPS의 분자 크기에 큰 차이가 없기 때문으로 추측된다. 처리 유무에 따른 전체 세공 부피와 평균 세공 크기의 유의적인 변화는 없는 것으로 보아, 실리카겔이나 활성탄에서 처리 유무에 따른 제거능의 차이는 (1)비표면적 감소나 (2)지지체에 도입된 아미노 실란기 자체의 특성에 의해 차이를 보일 것으로 추측할 수 있다. 특히 활성탄의 경우 전체 세공 부피의 차이가 없으면서 비표면적만 감소한 것으로 보아 APS와 AEAPS의 분자가 일부 세공을 막은 것으로 보인다.

담배 주류연 중의 HCN과 알데히드 제거능

Fig. 5~8는 150 Å, 60 Å 실리카겔과 활성탄

Table 2. BET surface analysis results

Sample	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cc/g)	BJH Desorption average pore diameter (Å, 4V/A)
AC Control	1147.7	0.47	23.8
AC 6%APS	1025.9	0.43	24.8
AC 6%AEAPS	1000.5	0.41	24.4
60 Å SG Control	454.3	1.03	59.5
60 Å SG 6%APS	430.8	0.93	57.1
150 Å SG Control	295.1	1.11	117.4
150 Å SG 6%APS	271.8	1.02	110.9
150 Å SG 6%AEAPS	271.5	1.01	111.2

의 대조구를 100으로 보았을 때 각 시료 별 HCN과 알데히드의 이행량을 나타내고 있다. Fig. 5~6에서의 150 Å 실리카겔 대조구는 60 Å 실리카겔 대조구에 비하여 HCN 이행량은 13% 더 적으나, 알데히드 이행량은 55% 더 많았다. 이러한 차이는 실리카겔의 세공 크기 및 극성 때문에 나타나는 결과로 보인다. Fig. 5의 HCN 이행량 결과를 보면, APS나 AEAPS를 처리했을 경우 대조구보다 HCN 이행량은 각각 약 10%, 30% 감소했으며, AEAPS를 처리한 150Å 실리카겔의 HCN 제거능이 가장 좋음을 알 수 있었다. Fig. 6의 결과에서도 역시 처리된 실리카겔 시료들에서 알데히드 제거능이 향상됨을 확인할 수 있었다. 여기에서도 AEAPS 처리군이 APS 처리군보다 알데히드 제거능이 높았다. 그러나 알데히드의 평균 분자 크기가 HCN보다 더 크기 때문에 세공 크기의 영향으로 60 Å 실리카겔에 APS를 6wt% 처리한 시료의 알데히드 절대 이행량이 가장 작게 나타났다. Fig. 5와 6에 따르면 APS나 AEAPS에 의해 실리카겔 표면에 도입된 아미노 실란기가 담배 주류연 중의 저분자 극성 물질인 HCN과 알데히드의 제거에 효과적임을 알 수 있으며, APS보다는

AEAPS가 더 효과적으로 제거를 하는 것을 알 수 있다. 그러나 분자 종류에 따라 지지체의 세공 크기에 의한 영향도 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

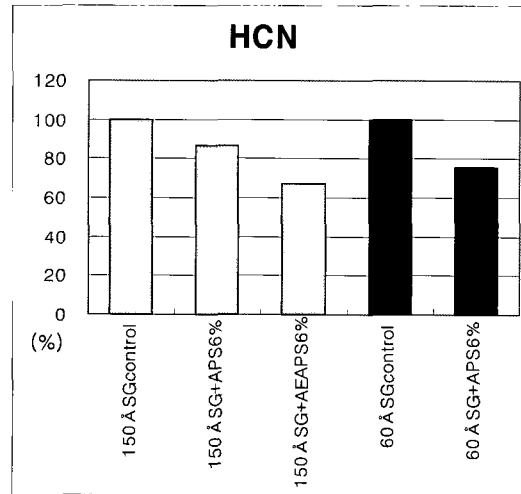


Fig. 5. HCN delivery in main stream smoke for functionalized silica gel.

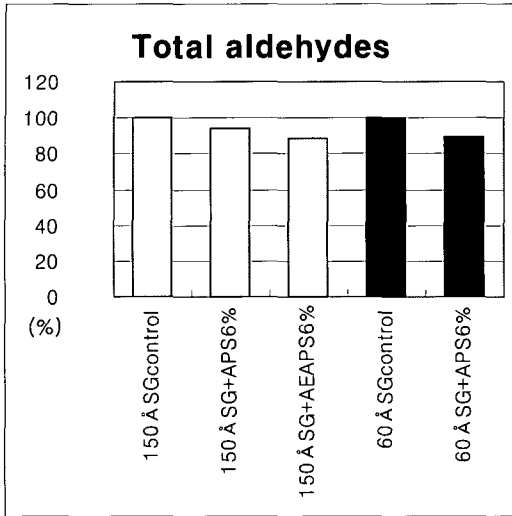


Fig. 6. Aldehydes delivery in main stream smoke for fanchronaliced silica gel.

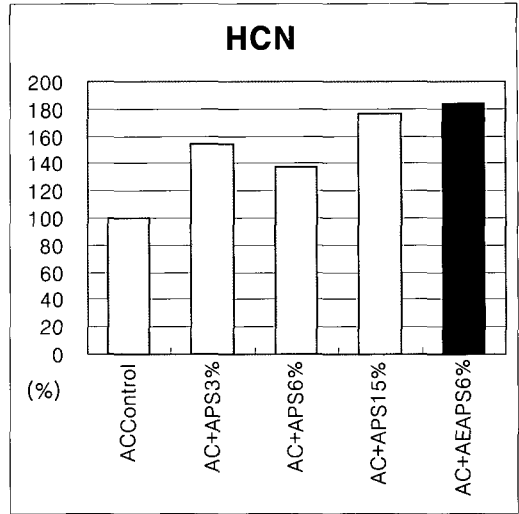


Fig. 7. HCN delivery in main stream smoke for impregnated AC.

Fig. 7~8은 활성탄에 3%, 6%, 15%의 APS를 침착한 것과 6% AEAPS를 침착한 시료의 HCN과 알데히드 이행량 결과이다. 활성탄에 APS나 AEAPS를 처리했을 경우 대조구보다 HCN 이행량은 최대 84%, 알데히드 이행량은 최대 95%가 증가했다. APS의 처리 농도가 증가할수록 제거능이 떨어졌으며, AEAPS는 APS 보다 제거능을 저하시켰음을 확인할 수 있다. BET 결과(Table 2 참조)에서 활성탄에 APS나 AEAPS를 처리했을 때 대조구에 비해 평균 세공크기는 크게 감소하지 않았으나, 비표면적은 감소했던 것으로 보아 이러한 비표면적 감소가 제거능 감소에 기여한 것으로 보인다. 그러나 APS, AEAPS 침착에 따른 제거능 감소에도 불구하고 활성탄 대조구 자체가 150Å 실리카겔에 비해 HCN은 67%, 알데히드는 74% 이상 이행량이 적었기 때문에 침착된 활성탄 시료들의 절대 제거능은 아민기로 기능화된 실리카겔들보다 더 높은 것으로 나타났다. 이러한 차이는 미세 세공 자체의 차이에 의한 것으로 보이며, HCN과 알데히드는 미세 세공에 의한 제거능이 아민기에 의한 제거능보다 크게 나타난다고 볼 수 있다.

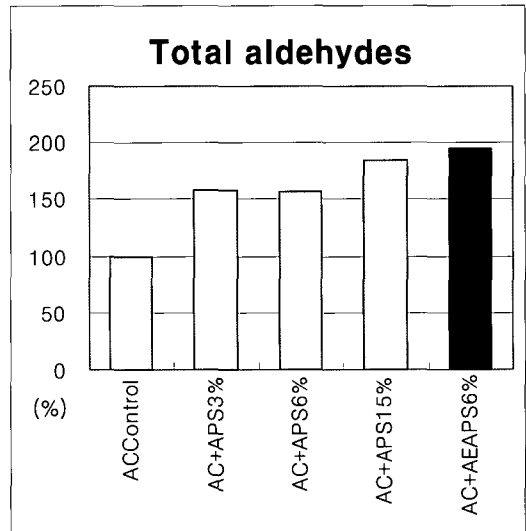


Fig. 8. Aldehydes delivery in main stream smoke for impregnated AC.

결론

APS와 AEAPS가 침착된 활성탄과 기능화된 실리카겔을 이용하여 아민기에 의한 담배 주류연의

HCN과 알데히드의 선택적 감소 효과와 세공에 의한 선택적 감소 효과를 시험하였다. APS와 AEAPS를 첨착할 경우 실리카겔과 활성탄에 세공의 부피나 크기에 유의한 변화는 없었다. 비표면적은 APS나 AEAPS를 처리할 때 감소하는 것을 관찰할 수 있었으나, 처리 물질에 따른 차이는 없었다. 그러나 활성탄에서는 APS나 AEAPS가 처리되었을 때 대조구에 비하여 비표면적이 13%까지 감소하였다. 실리카겔의 경우에는 활성탄보다 비표면적 감소가 적어서 5~8% 정도의 감소가 있었다. 세공에 의한 효과가 아민기에 의한 효과보다 더 큰 것으로 나타났으며, 일반 활성탄, 제조된 활성탄, 제조된 실리카겔, 일반 실리카겔의 순으로 제거능이 좋았다. 처리된 아민기에 따른 차이를 살펴보면, 활성탄의 경우 처리가 안 된 대조군>APS 처리군>AEAPS 처리군 순으로 효과가 있었다. 실리카겔에서는 AEAPS 처리군>APS 처리군>대조군 순으로 효과가 있었다. 이러한 결과를 살펴볼 때, 활성탄의 세공이 APS나 AEAPS에 의해 일부 막힘으로써 활성탄 처리의 경우에는 효과를 볼 수 없었으나, 일반 활성탄보다 큰 세공을 가지는 실리카겔로 확인한 결과, 타르가 일정할 때 아민기에 의한 선택적 제거능을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 김정열, 신창호, 김종열 (1998) Triacetin이 탄소복합 필터의 연기성분 흡착능에 미치는 영향. 한국연초학회지 20(2): 205-209.
- 김정열, 신창호, 서문원, 김영호, 이근희, 지상운 (1994) 활성탄의 표면구조 변화에 따른 흡착 특성. 한국연초학회지 16(2): 101-197.
- 이영택, 김성한, 신창호, 임광수(1992) 흡착제 세공 특성이 담배 연기 성분에 미치는 영향. 한국연초학회지 10(2): 87-93.
- Kim, C. R, Shin, C. H., Seo, M. W., Kim, J. Y, Kim, Y. H. and Lee, K. H. (1997) Adsorption Characteristics of Ammonia, Hydrogen Sulfide and Methylmercaptan on Activated Carbons with Different pH. 한국연초학회지 19(1): 46-50.
- Koller, K. B., Wrenn, S. E., Houck, Jr., W. G., and Paine, III, J. B. (2003) Cigarette filter. Philip Morris Incorporated (New York, NY, US) US patent 6595218.
- Li, P., Rasouli, F. and Hajaligol, M. R. (2004) Application of nanoparticle iron oxide in cigarette for simultaneous CO and NO removal in the mainstream smoke. *Beitr. Tabakforsch.* 21(1): 1-8.
- Lilly, Jr., A. C., Koller, K. B., Paine, III, J. B., Jena, P., and Rao, B. K. (2005) Cigarette filter using intermetallic compounds. Philip Morris USA Inc. (Richmond, VA, US) US patent 6848450.
- Meier, W. M. and Siegmann, K. (1999) Significant reduction of carcinogenic compounds in tobacco smoke by the use of zeolite catalysts. *Micropor. mesopor. mat.* 33: 37-310.
- N.-Thanh, D. and Bandosz, T.J. (2005) Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide. *Carbon* 43: 359-367.
- Rainer, N. B. and McClung, C. S. (1987) Filter material for the removal of nitric oxide. Philip Morris Incorporated (New York, NY, US) US patent 4637408.
- Raker, M. P. Jadot, and Jaccard, P. (1996) Carbon Action. *Tobacco Report*, Sept. 38-42.
- Xu, Y., Zhu, J. H., Ma, L. L., Ji, A., Wei, Y. L, and Shang, X. Y. (2003) Removing nitrosamines from mainstream smoke of cigarettes by zeolites. *Micropor. mesopor. mat.* 60: 125-138.