

碱性功能 SBA-15/ 聚醚砜复合材料降低卷烟烟气中的氰化氢

董艳娟¹, 李怀奇¹, 周浩¹, 宋金勇¹, 孙学辉², 张展¹,
高明奇¹, 李国政¹, 杨金初¹, 聂聪², 田海英¹

1 河南中烟工业有限责任公司技术中心, 郑州市陇海东路72号 450000;

2 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州市高新区枫杨街2号 450001

摘要: 为选择性降低卷烟主流烟气中 HCN 释放量, 采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTS) 对 SBA-15 介孔分子筛进行碱性功能化修饰, 并与聚醚砜复合得到碱性功能化 SBA-15/ 聚醚砜复合材料。利用低温氮气吸附脱附、扫描电镜、热重分析等手段对该材料孔结构、表面形貌及热稳定性进行表征, 并将材料添加于卷烟滤嘴中考察降低 HCN 性能。结果表明: ①经 APTS 修饰的 SBA-15 材料仍保持有序介孔孔道结构, 且与聚醚砜复合后的材料具有不规则的海绵状多孔结构; ②复合材料在 200 °C 以下具有良好热稳定性; ③将碱性功能化 SBA-15/ 聚醚砜复合材料以 20 mg/ 支添加量制成二元复合滤棒应用于卷烟后, 卷烟主流烟气中 HCN 释放量降低 29.6%, 而焦油及感官质量变化较小, 卷烟危害性评价指数 (*H*) 下降 0.2。表明所制备材料对卷烟烟气 HCN 有良好选择性吸附性能。

关键词: 卷烟烟气; 氰化氢; 选择性吸附; 碱性功能化; 分子筛 / 聚醚砜复合材料

引用本文: 董艳娟, 李怀奇, 周浩, 等. 碱性功能 SBA-15/ 聚醚砜复合材料降低卷烟烟气中的氰化氢 [J]. 中国烟草学报, 2016,22 (6)

随着各国政府、卫生组织以及民众对“吸烟与健康”问题的日益重视, 卷烟主流烟气中的有害成分已成为人们关注的焦点之一。氰化氢 (HCN) 是加拿大卫生部卷烟烟气成分名单和美国环保署化学毒性发布清单中有害成分之一^[1]。目前, 除了在烟草配方、烟草加工工艺等环节采取适当措施以减少有害物质^[2]之外, 主要是在香烟滤嘴中加入吸附材料^[3]。分子筛是一种具有规整孔道结构、大的比表面积和孔容、良好热稳定性和化学稳定性的材料, 成本低廉, 因此研究分子筛及其功能化材料对烟气有害成分的吸附作用, 有着十分重要的意义和应用前景。已有文献报导将分子筛应用在吸附与分离^[4]、催化^[5]、生物医药^[6]等领域。国内也有将分子筛及其改性材料用于除去卷烟烟气中有害成分, 如张展等^[7]将赖氨酸胆碱离子液体负载到二氧化硅上, 用于降低卷烟主流烟气中的氰化氢和巴豆醛; 李绍民等^[8]利用改性 Y 型分子筛降低卷烟烟气中的苯系物、稠环芳烃、酚类成分和烟草特有亚硝胺; 恽之瑜等^[9]利用 NaY 和 ZSM-5 等沸石分子筛降低卷烟烟气中的亚硝胺; 孙学辉等^[10]将

介孔分子筛 MCM-41 进行了碱性和过渡金属离子双功能化修饰用来降低卷烟烟气中的 HCN; 沈凯等^[11]将氨基功能化的 MCM-48 作为吸附剂加入卷烟过滤嘴, 用于降低卷烟主流烟气中 HCN; 周宛虹等^[12]将胺基功能化的介孔二氧化硅材料 (MCM-41-NH₂) 添加于卷烟滤嘴用于降低 HCN。但分子筛及其功能化材料实际应用卷烟的较少, 主要是因为分子筛粒径较小, 不易实现工业添加。聚醚砜以其良好的力学性能和稳定性用于医学领域, 如制作血液透析器、人工肺等^[13-14]。本研究制备了粒径可控的碱性功能化分子筛 (APTS/SBA-15) / 聚醚砜复合材料, 旨在解决分子筛的工业添加问题, 降低卷烟主流烟气中 HCN 释放量。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

(EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀ 三嵌段共聚物 (Pluronic 123, Acros 公司); 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTS, Aldrich 公司); 正硅酸乙酯 (TEOS, Acros

基金项目: 河南中烟工业有限责任公司科技项目“微孔-介孔复合材料在卷烟主流烟气过滤中的应用探索”(No. YN2014001)

作者简介: 董艳娟 (1985—), 硕士研究生, 工程师, 主要从事烟草化学及减害降焦研究, Email:csudongyanjuan@126.com

通讯作者: 田海英 (1978—), 硕士研究生, 高级工程师, 主要从事烟草化学及减害降焦研究, Email:haiyingflying@163.com

收稿日期: 2015-12-30

Organics); 乙醇 (AR, 中国医药上海化学试剂有限公司); 聚醚砜 (PES) (GF3000, Solvay); 1-甲基-2-吡咯烷酮 (分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); 氯胺 T (AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 邻苯二甲酸氢钾 (AR, 天津市津东天正精细化学试剂厂); 异烟酸 (ACROS New Jersey, USA); 1,3-二甲基巴比妥酸 (ACROS New Jersey, USA); 氰化钾 (50mg/L, 中国计量科学研究院); 脱活玻璃棉 (美国 Supelco 公司)。

ASAP2000 全自动比表面积和孔隙分析仪 (美国 Micromeritics 公司); 热重分析仪 (美国 TA 仪器公司, TGA1-0346); 德国 VARIO-EL III 型的元素分析仪; 扫描电子显微镜 (JSM-7500F, JEOL 公司); SM450 直线型吸烟机 (英国 Cerulean 公司); DZF 6020 真空干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司); AA3 型连续流动分析仪 (BRAN+LUEBBE 公司); SODIMAX 全功能综合测试台 (SODIM Instrumentation 公司); 卷烟添加剂性能模拟评价装置^[15-16]。

1.2 碱性功能化 SBA-15/ 聚醚砜复合材料的制备

1.2.1 SBA-15 分子筛的合成

按照赵东元等^[17]的合成方法, 以 P123 为模板剂, TEOS 为硅源, 在强酸水热条件下合成。具体步骤: 将 2 g P123 溶于 15 mL 去离子水中, 室温搅拌。完全溶解后, 加入 60 mL 盐酸溶液 (2 mol/L) 搅拌 1 h。缓慢滴加 4.25 g TEOS, 在 37 °C 水浴中搅拌 24 h 后, 将其转入 200 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内, 自生压力条件下, 100 °C 晶化 24 h, 取出反应釜后冷却、过滤、洗涤和焙烧, 得到白色纯硅 SBA-15 分子筛。

1.2.2 碱性功能化 SBA-15 的制备

碱性功能化 SBA-15 的制备参照文献^[18]。取 10 g 活化后的 SBA-15 和一定的 APTS 加入到 100 mL 无水乙醇溶液中, 搅拌均匀, 于 70 °C 回流 3-6 h, 过滤, 洗涤, 60 °C 真空干燥 48 h, 得到碱性功能化的 APTS/SBA-15 材料。依次增加碱性基团功能化试剂 APTS 的用量, 分别为 1 mL/(g SBA-15)、2 mL/(g SBA-15)、4 mL/(g SBA-15), 制备的三个样品编号分别为 a-APTS/SBA-15、b-APTS/SBA-15、c-APTS/SBA-15。

1.2.3 碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料的制备

参照李建刚等^[19]的方法制备分子筛 / 聚醚砜复合材料。称取一定量的聚醚砜 (PES) 加入到 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中, 搅拌使 PES 完全溶解, 再将一定量 APTS/SBA-15 粉末缓慢地加入到溶液中,

搅拌 12 h 使分子筛颗粒均匀地分散到溶液中。制备好的混合液在室温下用真空泵脱气 6 h, 以除去搅拌过程中包裹在混合液中的气泡, 然后移至纺丝设备中, 纺丝, 制备的复合材料在外凝固浴中浸泡 24 h, 使得相转化完全, 溶剂脱除干净。60 °C 烘箱中烘干。将上述碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料粉碎、过筛, 选取 40~60 目颗粒, 备用。

反应过程中, 需控制 NMP 中 PES 能全部溶解且分子筛固体加入后混合液粘度适宜, 同时起成型作用的 PES 与分子筛的比例需在一定范围才能成型。因此, 选定 APTS/SBA-15、PES、NMP 质量比分别为 70:30:100、80:20:100、85:15:100, 依次记为 APTS/SBA-15/ 聚醚砜¹, APTS/SBA-15/ 聚醚砜², APTS/SBA-15/ 聚醚砜³。

1.3 材料表征

低温 N₂ 吸附 - 脱附试验用 BET 法测算样品的比表面积, BJH 法分析其孔结构。采用扫描电子显微镜观察样品的形貌。用热重分析仪测定材料的热稳定性, 升温速率 10 °C /min。用元素分析仪测定材料的 N 元素含量。

1.4 材料吸附 HCN 性能的模拟评价

采用卷烟添加剂减害性能模拟装置^[15-16], 评价碱性功能化分子筛、碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料对卷烟主流烟气中 HCN 的吸附功能。评价时, 模拟装置中碱性功能化分子筛、碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料的添加量为 20 mg/支, 每个样品重复检测 5 次。

1.5 卷烟应用实验

将优选的碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料以二元复合滤棒的形式应用于卷烟, 复合滤棒规格为: 100 mm (1 支滤棒平均分切接装 4 支卷烟)、10 mm 加料段 + 15 mm 普通醋纤段, 材料设计添加量为 2 mg/mm。卷烟卷接时采用相同辅材, 用同一台卷烟机卷制, 以保证试验卷烟和对照卷烟烟丝质量一致。

将卷接好的烟支置于温度 (22±1) °C、相对湿度 (60±2) % 的条件下平衡 48 h, 利用全功能综合测试台测试烟支的物理参数。挑选 (平均质量 ±0.02) g 及 (平均吸阻 ±49) Pa 的试验卷烟, 按照标准方法^[20-28]测试卷烟主流烟气中常规成分、HCN、烟碱、NNK、B[a]P、苯酚、巴豆醛和 NH₃ 等的释放量, 每个样品重复检测 5 次, 计算卷烟危害性评价指数^[29], 考察材料在卷烟中的实际减害效果。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 元素分析和孔结构表征

APTS/SBA-15 材料的元素分析结果见表 1。可见, 随着 APTS 用量的增加, 碱性功能基负载量逐渐增加, 但当 APTS 用量由 1 g 活化后的 SBA-15 中加入 2 mL APTS 增加为 4 mL 时, 分子筛上的氨基含量增幅较小。根据 N 元素的质量分数推算出结合到每克 SBA-15 孔壁上碱性功能基的量为 2.13~2.27mmol。

表 1 APTS/SBA-15 的元素分析

Tab.1 Elemental Analysis of APTS/SBA-15

样品	APTS 用量 / (mL/g)	N/%	氨基含量 mmol/g
SBA-15	0	0	0
a-APTS/SBA-15	1	2.98	2.13
b-APTS/SBA-15	2	3.16	2.26
c-APTS/SBA-15	4	3.18	2.27

注: 氨基含量 (mmol/g) = (氮元素的质量分数 × 1000) / 14

表 2 为材料 SBA-15、碱性功能化 SBA-15 的比表面积、孔径及孔体积测试结果。

表 2 SBA-15、碱性功能化 SBA-15 的比表面、孔径及孔体积数据

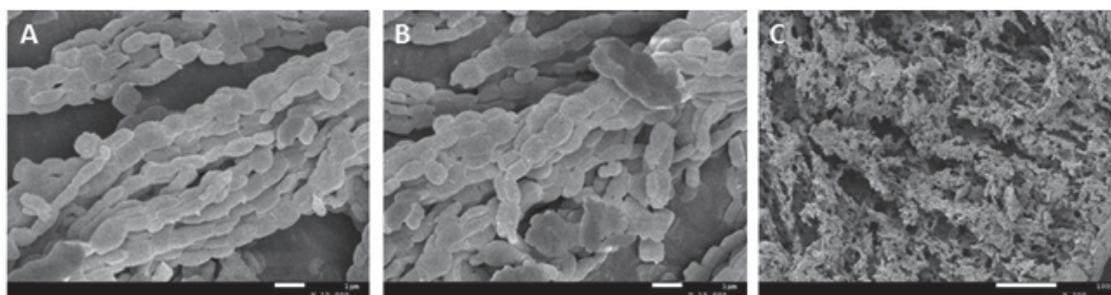
Tab.2 Data of specific surface, pore size and pore volume of SBA-15 and amine functionalized SBA-15

样品	$S_{BET}/(m^2/g)$	$V_p/(cm^3/g)$	Pore size/nm
SBA-15	569	0.79	5.1
a-APTS/SBA-15	498	0.75	4.9
b-APTS/SBA-15	361	0.62	4.8
c-APTS/SBA-15	334	0.54	4.2

从表 2 可以看到, SBA-15 经 APTS 嫁接后, 材料孔径减小, 比表面积及孔体积下降。虽然碱性功能化后材料的比表面积、孔体积、孔径与 SBA-15 相比均有不同程度的下降, 但总体而言, 所制备的材料比表面积和孔结构维持较好。

2.1.2 材料的电镜表征

图 1 为分子筛 SBA-15(图 1-A)、APTS/SBA-15(图 1-B) 及 APTS/SBA-15/ 聚醚砜复合材料(图 1-C) 的 SEM 图, 从图 1-A 可以很清楚的看出, SBA-15 外貌为蠕虫状, 与文献报导一致, 且晶体大小均一。图 1-B 中材料仍为蠕虫状, 表明氨基改性后样品的形貌几乎没有发生改变。从图 1-C 中可以看出, APTS/SBA-15/ 聚醚砜复合材料表面呈现海绵状的疏松多孔结构。



注: A: SBA-15 (×10000), B: APTS/SBA-15 (×10000), C: APTS/SBA-15/ 聚醚砜复合材料 (×200)。

图 1 SBA-15, APTS/SBA-15, APTS/SBA-15/ 聚醚砜复合材料的 SEM 图

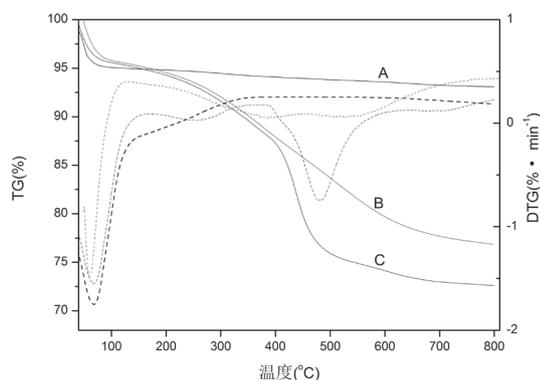
Fig.1 SEM images of SBA-15, APTS/SBA-15 and amine functionalized SBA-15/Polyethersulfone composite material

2.1.3 碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料的热重表征

图 2 为材料的热重(TG)分析曲线图(SBA-15(A), APTS/SBA-15(B), APTS/SBA-15/ 聚醚砜复合材料(C))。由图 2 可以看出, 与 SBA-15 的 TG 曲线仅显示一个失重阶段不同, APTS/SBA-15, APTS/SBA-

15/ 聚醚砜复合材料的热失重曲线均有二个失重阶段。第一个阶段(30~200 °C), 失重约 4%, 主要是孔道内物理吸附的水及空气的散失; APTS/SBA-15 第二个失重阶段(200~800 °C)失重约 15%, 主要是材料碱性基团的氧化分解以及硅羟基的缩合失水过程; APTS/SBA-15/ 聚醚砜复合材料第二个失重阶段

(200~800 °C) 失重约 23%，主要是材料硅羟基的缩合失水、碱性基团以及聚醚砜的氧化分解过程。结果表明，APTS/SBA-15，APTS/SBA-15/ 聚醚砜复合材料在 200 °C 以下具有良好的热稳定性，烟气通过滤嘴时（烟气温度的在 30~50 °C^[30]）不会引起添加材料分解。



注 A: SBA-15, B: APTS/SBA-15, C: APTS/SBA-15/ 聚醚砜复合材料。

图 2 材料的 TG 曲线

Fig.2 TG curve of the material

2.2 碱性功能化分子筛材料降低卷烟烟气 HCN 的性能

用卷烟添加剂性能模拟评价装置初步评价碱性功能化分子筛材料对卷烟主流烟气中 HCN 的吸附性能，其中材料添加量为 20 mg/ 支，在标准抽吸条件下测定样品对主流烟气中 HCN 的降低率，结果见表 3。

表 3 碱性功能化分子筛材料对 HCN 释放量的影响

Tab.3 Effects of amine functionalized SBA-15 on reducing of HCN

样品	HCN 释放量 / (μg/ 支)	HCN 降低率 / %
空白对照样	94.2	/
SBA-15	80.5	14.5
a-APTS/SBA-15	72.8	22.7
b-APTS/SBA-15	69.4	26.3
c-APTS/SBA-15	68.6	27.2

用 MINTAB 软件对不同氨基负载量的样本数据进行 t 检验，结果均显示 $P < 0.05$ ，即碱性功能化分子筛材料均可显著降低卷烟主流烟气中 HCN 的释放量。碱性功能化后材料对烟气中 HCN 的降低作用较 SBA-15 有所提高，且随着氨基负载量增加，APTS/SBA-15 对 HCN 的降低性能增加，因此，选择 c-APTS/

SBA-15 与聚醚砜进行复合。

2.3 碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料降低卷烟烟气 HCN 的性能

选择降低卷烟烟气中 HCN 效果最好的材料 c-APTS/SBA-15 与聚醚砜材料复合制备碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料，其中 c-APTS/SBA-15、PES、NMP 质量比分别为 70:30:100、80:20:100、85:15:100，依次记为 c-APTS/SBA-15/ 聚醚砜¹，c-APTS/SBA-15/ 聚醚砜²，c-APTS/SBA-15/ 聚醚砜³。继续增加 c-APTS/SBA-15 的量所制备的碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料的成型效果不理想。

用卷烟添加剂性能模拟评价装置初步评价碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料对卷烟主流烟气中 HCN 的吸附功能，其中材料添加量为 20 mg/ 支，结果见表 4。

表 4 功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料对降低 HCN 释放量的影响

Tab.4 Effects of amine functionalized SBA-15/Polyethersulfone composite material on reducing of HCN

样品	HCN 释放量 / (μg/ 支)	HCN 降低率 / %
空白对照样	93.9	
c-APTS/SBA-15/ 聚醚砜 ¹	67.4	28.2
c-APTS/SBA-15/ 聚醚砜 ²	65.2	30.6
c-APTS/SBA-15/ 聚醚砜 ³	63.9	31.9

表 4 为添加不同比例的 c-APTS/SBA-15 所制备的碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料降低卷烟主流烟气中 HCN 释放量的评价结果。用 MINTAB 软件对样本数据进行 t 检验，结果均显示 $P < 0.05$ ，即复合材料均可显著降低卷烟主流烟气中 HCN 的释放量；随着复合材料中 c-APTS/SBA-15 比例的增加，复合材料降低 HCN 的效果越好，c-APTS/SBA-15- 聚醚砜³ 材料显示了最好的 HCN 降低性能。

与 c-APTS/SBA-15 材料相比，单位质量 c-APTS/SBA-15- 聚醚砜³ 材料中含有的碱性功能化分子筛的量略有减少，但却有更好的吸附 HCN 的效果，这是因为，在碱性基团充足的情况下，碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料具有丰富的、不规则的海绵状孔道结构，有大量的大孔、介孔存在，从而改变卷烟烟气的扩散，使卷烟主流烟气中氰化氢更加充分地材料与材料中的碱性基团作用，增强吸附效果。

2.4 碱性功能化分子筛 / 聚醚砜复合材料的卷烟应用评价

添加有 *c*-APTS/SBA-15/ 聚醚砜³ 复合材料的二元复合滤棒所制备的试验卷烟和对照卷烟的物理参数、常规烟气指标、7 种有害成分释放量检测结果及感官质量评价结果如表 5-8 所示。从表 5 可以看出, 每支试验卷烟相对于对照卷烟质量增加了 18.9 mg, 相当于每支卷烟滤棒中 *c*-APTS/SBA-15/ 聚醚砜³ 复合材料的添加量 (20mg), 对照卷烟与试验卷烟吸阻、圆周基本一致, 满足卷烟抽吸要求。

表 5 卷烟样品的物理参数
Tab.5 Physical parameters of cigarette samples

卷烟	质量/(mg/支)	吸阻/Pa	圆周/mm
对照卷烟	889.2	1010	24.4
试验卷烟	908.1	970	24.4

从表 6 可以看出, 试验卷烟样品主流烟气常规化学成分释放量及抽吸口数与空白对照卷烟基本一致。

表 6 卷烟样品的常规烟气指标

Tab.6 Conventional mainstream smoke indexes of cigarette

卷烟	总粒相物/(mg/支)	焦油/(mg/支)	烟碱/(mg/支)	水分/(mg/支)	抽吸口数/口
对照卷烟	12.5	10.3	0.9	1.3	6.6
试验卷烟	12.6	10.4	0.8	1.4	6.5

卷烟烟气中 HCN 等 7 种有害成分的测试结果及卷烟危害性评价指数见表 7。用 MINTAB 软件对样本数据进行 t 检验, 结果显示添加复合材料后 HCN 释放量显著降低, 降低率达到 29.6%、选择性降低率为

30.6%, 卷烟危害性评价指数降低 0.2, 其他几种有害成分释放量前后没有显著降低。

试验卷烟与对照卷烟的评吸结果 (表 8) 表明, 试验卷烟与对照卷烟相比, 感官质量稍有降低。

表 7 主流烟气中 7 种有害成分的释放量及危害性指数

Tab.7 Release of harmful components and hazard index of mainstream smoke

样品	CO/ (mg/支)	HCN/ (μ g/支)	NNK/ (ng/支)	NH ₃ / (μ g/支)	BaP/ (ng/支)	苯酚/ (μ g/支)	巴豆醛/ (μ g/支)	H 值
对照卷烟	11.9	95.8	4.8	7.0	9.5	14.2	12.6	8.2
试验卷烟	12.3	67.4	5.1	6.7	9.3	15.3	12.5	8.0

表 8 样品卷烟感官质量评价结果

Tab.8 Results of sensory quality evaluation of cigarette samples

样品	光泽 (5)	香气 (32)	谐调 (6)	杂气 (12)	刺激性 (20)	余味 (25)	合计
对照卷烟	4.0	29.0	5.0	10.0	17.0	23.0	88.0
试验卷烟	4.0	29.0	5.0	10.0	16.9	22.5	87.4

3 结论

制备的碱性功能化 SBA-15/ 聚醚砜复合材料具有不规则的海绵状多孔结构和适宜工业添加的粒径尺寸, 在 200 °C 以下具有良好热稳定性; 碱性功能化 SBA-15/ 聚醚砜复合材料以二元复合滤棒形式应用于卷烟, 与空白对照样相比, HCN 的选择性降低率为 30.6%, 主流烟气常规成分和其余 6 种有害成分释放量无明显差异, 卷烟危害性评价指数下降 0.2, 试验卷烟感官质量与空白对照相比稍有降低。表明碱性功能化 SBA-15/ 聚醚砜复合材料对卷烟烟气中 HCN 具有较好的选择性吸附性能, 在实际生产中具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 谢剑平. 卷烟危害性评价原理与方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
XIE Jianping. Principle and method of cigarette risk evaluation [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [2] 刘立全, 周雅宁, 龚安达. 烟草工业减害研究进展 [J]. 烟草科技, 2011(2): 25-34.
LIU Liquan, ZHOU Yaning, GONG Anda. Advance in product harm reduction in tobacco industry: A review [J]. Tobacco Science & Technology, 2011(2): 25-34.
- [3] 刘立全, 洪广峰, 洪群业. 特殊滤棒减害研究进展 [J]. 中国烟草学报, 2012, 18(1): 106-111.
LIU Liquan, HONG Guangfeng, HONG Qunye. Research progress in hazardous components reduction in cigarette by special filters [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2012, 18(1): 106-111.
- [4] 陈逢喜, 黄茜丹, 李全芝. 中孔分子筛研究进展 [J]. 科学通报, 1999, 44(18): 1905-1920.
CHEN Fengxi, HUANG Qiandan, LI Quanzhi. Research progress of Mesoporous zeolite [J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(18): 1905-1920.
- [5] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis [J]. Chemical Reviews, 1997, 97: 2373-2419.
- [6] GAO Chuanbo, ZHENG Haoquan, XING Lei, et al. Designable coordination bonding in mesopores as a pH responsive release system [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22: 5437-5444.
- [7] ZHANG Zhan, MA Yuping, NIE Cong, et al. Selectively reducing hydrogen cyanide and crotonaldehyde in cigarette smoke with cholinium lysine ionic liquid [C] // CORESTA. South Korea, Jeju Island: 2015, ST49.
- [8] 李绍民, 胡有持, 赵明月, 等. 利用改性 Y 型分子筛降低卷烟烟气中的有害成分 [J]. 中国烟草学报, 2003, 9 (3): 28-38.
LI Shaomin, HU Youchi, ZHAO Mingyue, et al. Studies on the removal of harmful smoke components by using dual-filter with improved Y type molecular sieve [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2003, 9(3): 28-39.
- [9] 恽之瑜, 徐扬, 朱建华, 等. 沸石在去除卷烟烟气中亚硝酸胺的应用 [J]. 应用化学, 2002, 19(3): 276-280.
YUN Zhiyu, XU Yang, ZHU Jianhua et al. Removal of N-Nitrosamine from Cigarette Smoke by Zeolite [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2002, 19(3): 276-279.
- [10] 孙学辉, 朱静, 王宜鹏, 等. 介孔材料的双功能化修饰及降低卷烟烟气中氰化氢的性能 [J]. 烟草科技, 2015, 48 (6): 27-33.
SUN Xuehui, ZHU Jing, WANG Yipeng, et al. Dual functional modification of mesoporous material and its effect on hydrogen cyanide reduction in cigarette smoke [J]. Tobacco Science & Technology, 2015, 48(6): 27-33.
- [11] 沈凯, 夏倩, 盛培秀, 等. 氨基功能化 MCM-48 介孔材料的制备及选择性吸附卷烟主流烟气中氰化氢的性能 [J]. 化学世界, 2014, 55(11): 650-654.
SHEN Kai, XIA Qian, SHENG Peixiu, et al. Synthesis of amino-functionalized MCM-48 mesoporous silica and its performance for the selective adsorption of hydrogen cyanide in cigarette smoke [J]. Chemical World, 2014, 55(11): 650-654.
- [12] 周宛虹, 孙文梁, 王律, 等. 胺基修饰的介孔二氧化硅选择性降低卷烟烟气中的氢氰酸 [J]. 烟草科技, 2013(4): 42-45.
ZHOU Wanhong, SUN Wenliang, WANG Lv, et al. Selectively Reducing HCN Delivery in Mainstream Cigarette Smoke with Amino-functionalized Mesoporous Silica Materials [J]. Tobacco Science & Technology, 2013(4): 42-45.
- [13] 于焱, 王海涛, 杜启云, 等. 聚醚砜微孔膜对牛血清蛋白吸附性能的研究 [J]. 功能材料, 2009, 2(40): 301-304.
YU Tian, WANG Haitao, DU Qiyun, et al. The adsorption properties for SBA of PES membrane [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 2(40): 301-304.
- [14] 杨刘, 王海涛, 戴海平, 等. 磺化聚醚砜/聚醚砜共混超滤膜的制备及性能表征 [J]. 天津工业大学学报, 1(28): 6-9.
YANG Liu, WANG Haitao, DAI Haiping, et al. Preparation and characterization of sulfonated polyethersulfone/polyethersulfone blending ultrafiltration membrane [J]. Journal of Tianjin Polytechnic university, 1(28): 6-9.
- [15] 聂聪, 赵乐, 彭斌, 等. 卷烟滤嘴添加剂减害性能模拟评价装置: 中国, CN200982968Y[P]. 2007-11-28.
NIE Cong, ZHAO Le, PENG Bin, et al. Simulation and evaluation device for harm reduction performance of additives in cigarette filter: China, 200982968Y[P]. 2007-11-28.
- [16] 聂聪, 李钢成, 赵乐, 等. 滤棒吸附剂减害降焦性能模拟评价装置评价 [J]. 烟草科技, 2009(1): 47-49.
NIE Cong, LI Chenggang, ZHAO Le, et al. Evaluation of an imitation device for testing performance of filter adsorbent to reduce harmful components in cigarette smoke [J]. Tobacco Science and Technology, 2009(1): 47-49.
- [17] ZHAO Dongyuan, HUO Qisheng, FENG Jianglin, et al. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered,

- Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120(24): 6024-6036.
- [18] Chi Y S, Lin H.P., Mou C Y. CO oxidation over gold nanocatalyst confined in mesoporous silica. [J]. *Appl. Catal. A.*, 2005, 284(1-2): 199-206.
- [19] LI Jiangang, SHAO Jia, GE Qinqin, et al. Influences of the zeolite loading and particle size in composite hollow fiber supports on properties of zeolite NaA membranes [J]. *Microporous&Mesoporous Materials*, 2012, 160(1):10-17.
- [20] GB/T 19609-2004 卷烟用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油 [S].
GB/T 19609-2004 Cigarette-Determination of total and nicotine-free dry particulate matter using a routine analytical smoking machine [S].
- [21] GB/T 23355-2009 卷烟总粒相物中烟碱的测定气相色谱法 [S].
GB/T 23355-2009 Cigarettes- Determination of nicotine in smoke condensates-gas chromatographic method [S].
- [22] GB/T 23356-2009 卷烟烟气气相中一氧化碳的测定非散射红外法 [S].
GB/T 23356-2009 Cigarette-Determination of carbon monoxide in the vapour phase of cigarette smoke-NDIR method [S].
- [23] YC/T 253-2008 卷烟主流烟气中氰化氢的测定连续流动法 [S].
YC/T 403-2011 Cigarette-Determination of hydrogen cyanide in mainstream smoke-Ion chromatographic method [S].
- [24] GB/T 23228-2008 卷烟主流烟气总粒相物中烟草特有 N-亚硝胺的测定气相色谱-热能分析联用法 [S].
GB/T 23228-2008 Cigarette-Determination of tobacco specific N-nitrosamines in total particulate matter of mainstream cigarette smoke-GC-TEA method [S].
- [25] GB/T 21130-2007 卷烟烟气总粒相物中苯并[a]芘的测定 [S].
GB/T 21130-2007 Cigarette-Determination of benzo[a]pyrene in total particulate matter [S].
- [26] YC/T 255-2008 卷烟主流烟气中主要酚类化合物的测定高效液相色谱法 [S].
YC/T 255-2008 Cigarette-Determination of major phenolic compounds in mainstream cigarette smoke-High performance liquid chromatographic method [S].
- [27] YC/T 254-2008 卷烟主流烟气中主要羰基化合物的测定高效液相色谱法 [S].
YC/T 254-2008 Cigarette-Determination of major carbonyls in mainstream cigarette smoke-High performance liquid chromatographic method [S].
- [28] YC/T 377-2010 卷烟主流烟气中氨的测定离子色谱法 [S].
YC/T 377-2010 Cigarette-Determination of ammonia in mainstream cigarette smoke-Ion chromatography method [S].
- [29] 谢剑平, 刘惠民, 朱茂祥, 等. 卷烟烟气危害性指数研究 [J]. *烟草科技*, 2009(2): 5-15.
XIE Jianping, LIU Huimin, ZHU Maoxiang, et al. Development of a novel hazard index of mainstream cigarette smoke and its application on risk evaluation of cigarette products [J]. *Tabacco Science and Technology*, 2009(2): 5-15.
- [30] 韩富根. 烟草化学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2010.
HAN Fugen. *Tobacco chemistry* [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2010.

Selectively reducing HCN in cigarette smoke SBA-15/polyethersulfone composite material with alkaline function

DONG Yanjuan¹, LI Huaiqi¹, ZHOU Hao¹, SONG Jinyong¹, SUN Xuehui²,
ZHANG Zhan¹, GAO Mingqi¹, Li Guozheng¹, YANG Jinchu¹, NIE Cong², TIAN Haiying¹

¹ China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd. Zhengzhou 450000, China;

² Zhengzhou Tobacco Research Institute, China National Tobacco Corporation, Zhengzhou 450001, China

Abstract: To selectively reduce delivery of hydrogen cyanide in mainstream cigarette smoke, amine functionalized SBA-15/polyethersulfone composite materials was prepared. Pore structure, surface morphology and thermal stability of the prepared composite materials were characterized by nitrogen adsorption, SEM and thermal gravimetric analysis. The composite material was added to cigarette filter to test its harm reduction effect. Results showed that: 1) Material obtained by modifying SBA-15 with APTS still retained its orderly mesoporous structure. 2) Amine functionalized SBA-15/polyethersulfone was a spongy porous composite material with excellent thermal stability under 200 °C. 3) When amine functionalized SBA-15/polyethersulfone was added to a dual-filter at a rate of 20 mg/cig, the HCN in mainstream cigarette smoke was reduced by 29.6 %, and the hazard index (*H*) of cigarette decreased by 0.2. The amine functionalized material SBA-15/polyethersulfone proved to possess good adsorption ability to HCN in cigarette smoke.

Keywords: cigarette smoke; hydrogen cyanide; selective adsorption; amine functionalized; SBA-15/Polyethersulfone composite material

Citation: DONG Yanjuan, LI Huaiqi, ZHOU Hao, et al. Selectively reducing HCN in cigarette smoke SBA-15/polyethersulfone composite material with alkaline function [J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2016, 22(6)