



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 107080287 A

(43) 申请公布日 2017. 08. 22

(21) 申请号 201610086109. 0

(22) 申请日 2016. 02. 15

(71) 申请人 上海烟草集团有限责任公司

地址 200082 上海市杨浦区长阳路 717 号

(72) 发明人 李钢 吴达 刘百战 蔡振波

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所 31219

代理人 李慧 许亦琳

(51) Int. Cl.

A24D 3/16(2006. 01)

B01J 20/20(2006. 01)

B01J 20/32(2006. 01)

B01D 53/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种活性炭浸渍改性方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种活性炭浸渍改性方法,将活性炭加入酸的水溶液中,浸渍改性后经干燥即得改性活性炭。所述活性炭浸渍改性方法针对现有烟用活性炭改性技术的不足,提供简单易行的活性炭的酸改性方法,既不需要预处理,也无需通过高温压或加热回流等方法对活性炭处理,改性后的活性炭的比表面积和微介孔孔容有显著变化。本发明制备的改性活性炭应用于卷烟滤嘴中,与商品化未改性活性炭相比,显著提升烟气中的香气质,香气量,烟气浓度及烟气透发性,并且缓解卷烟烟气的干燥感与刺激感,从而在整体上改善卷烟的吸味。

1. 一种活性炭浸渍改性方法,其特征在于,将活性炭加入酸的水溶液中,浸渍改性后经干燥即得改性活性炭。
2. 根据权利要求1所述的活性炭浸渍改性方法,其特征在于,所述酸为柠檬酸、苹果酸、酒石酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸或乙酸。
3. 根据权利要求1所述的活性炭浸渍改性方法,其特征在于,所述酸的水溶液的质量浓度为0.1-40%。
4. 根据权利要求1所述的活性炭浸渍改性方法,其特征在于,所述酸的水溶液中酸与所述活性炭的质量比为0.15-60:50。
5. 根据权利要求1所述的活性炭浸渍改性方法,其特征在于,浸渍改性时间为6-48h。
6. 根据权利要求1所述的活性炭浸渍改性方法,其特征在于,干燥的温度为105-150℃,干燥的时间为6-48h。
7. 权利要求1至6任一项所述的活性炭浸渍改性方法制得的改性活性炭。
8. 权利要求7所述的改性活性炭在提高卷烟吸味的应用。
9. 权利要求7所述的改性活性炭在降低卷烟有害成分的应用。
10. 权利要求7所述的改性活性炭在提高卷烟香气成分的应用。

一种活性炭浸渍改性方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及改性活性炭的应用技术领域,更具体地,涉及一种活性炭浸渍改性方法及应用。

背景技术

[0002] 第一支活性炭滤嘴卷烟是在50年代由美国烟草业推出的,之后各大烟草公司开展了大量的研究工作将活性炭应用于卷烟滤嘴。目前,活性炭复合滤嘴在国外混合型卷烟中的应用已经比较成熟,主要市场有日本、韩国、匈牙利、俄罗斯和委内瑞拉等。日本、韩国、欧洲及部分南美国家卷烟市场中活性炭滤嘴卷烟所占份额较大,其中在日韩两国的卷烟市场中,使用活性炭复合滤嘴的卷烟市场占有率更是高达95%及90%左右。

[0003] 国内关于活性炭复合滤嘴卷烟的研究起步较晚,始于80年代末,主要应用于混合型卷烟,在烤烟型卷烟中的应用较少。近年来,国内虽然也出现了一些活性炭滤嘴的烤烟型卷烟产品,但消费者普遍反映活性炭滤嘴对烤烟型卷烟的吸味有不良影响,有一定干燥感和刺激性,因此活性炭滤嘴尚未大规模应用于烤烟型卷烟产品。

[0004] 活性炭对卷烟烟气的过滤主要是通过吸附作用来实现的:活性炭对烟气的吸附主要是物理吸附,是由活性炭微孔上的表面冷凝引起的。除了物理吸附以外,化学吸附也发挥一定的作用。活性炭的吸附性主要是由表面结构特性和表面化学特性决定的,其中表面结构特性决定活性炭的物理吸附,表面化学特性影响活性炭的化学吸附。因此,通过活性炭的改性方法研究,改变其比表面积及微介孔比例,可以改变活性炭对烟气物质的吸附性能,进而改善烤烟型卷烟的吸味。

发明内容

[0005] 鉴于以上所述现有技术的缺点,本发明提供一种活性炭浸渍改性方法,将活性炭加入酸的水溶液中,浸渍改性后经干燥即得改性活性炭。所述活性炭浸渍改性方法针对现有烟用活性炭改性技术的不足,提供简单易行的活性炭的酸改性方法,既不需要预处理,也无需通过高温压或加热回流等方法对活性炭处理,改性后的活性炭的比表面积和微介孔孔容有显著变化。本发明制备的改性活性炭应用于卷烟滤嘴中,与商品化未改性活性炭相比,显著提升烟气中的香气质,香气量,烟气浓度及烟气透发性,并且缓解卷烟烟气的干燥感与刺激感,从而在整体上改善卷烟的吸味。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明是通过以下技术方案实现的:

[0007] 本发明第一方面提供一种活性炭浸渍改性方法,将活性炭加入酸的水溶液中,浸渍改性后经干燥即得改性活性炭。

[0008] 优选的,所述酸为柠檬酸、苹果酸、酒石酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸或乙酸。更优选的,所述酸为柠檬酸。

[0009] 优选的,所述酸的水溶液的质量浓度为0.1-40%。更优选的,所述酸的水溶液的质量浓度为5-10%。进一步更优选的,所述酸的水溶液的质量浓度为5%。

- [0010] 优选的,所述酸的水溶液中酸与所述活性炭的质量比为0.15-60:50。
- [0011] 优选的,浸渍改性时间为6-48h。
- [0012] 优选的,干燥的温度为105-150℃,干燥的时间为6-48h。
- [0013] 优选的,所述活性炭为椰壳活性炭。椰壳活性炭以椰子壳为原料,经系列生产工艺精加工而成。
- [0014] 所述活性炭浸渍改性方法可用于活性炭的制备。
- [0015] 本发明第二方面提供上述任一所述的活性炭浸渍改性方法制得的改性活性炭。
- [0016] 本发明第三方面提供上述改性活性炭应用于卷烟滤嘴中的应用,具体地,在提高卷烟吸味的应用。
- [0017] 本发明第四方面提供上述改性活性炭应用于卷烟滤嘴中的应用,具体地,在降低卷烟有害成分的应用。
- [0018] 本发明第五方面提供上述改性活性炭应用于卷烟滤嘴中的应用,具体地,在提高卷烟香气成分的应用。
- [0019] 本发明的有益效果:本发明的活性炭浸渍改性方法针对现有烟用活性炭改性技术的不足,提供简单易行的活性炭的酸改性方法,既不需要预处理,也无需通过高温压或加热回流等方法对活性炭处理,改性后的活性炭的比表面积和微介孔孔容有显著变化。本发明制备的改性活性炭应用于卷烟滤嘴中,与商品化未改性活性炭相比,显著提升烟气中的香气质,香气量,烟气浓度及烟气透发性,并且缓解卷烟烟气的干燥感与刺激感,从而在整体上改善卷烟的吸味。

附图说明

- [0020] 图1为改性前的活性炭扫描电子显微镜图片;
- [0021] 图2为改性后的活性炭扫描电子显微镜图片;
- [0022] 图3为改性活性炭在卷烟滤嘴中的感官评价图。

具体实施方式

- [0023] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。
- [0024] 现结合附图和实施例详细说明本发明的技术方案。
- [0025] 主要测试方法如下:
- [0026] 1、改性活性炭比表面和孔隙结构测试
- [0027] 通过全自动比表面分析仪,120℃预处理,采用静态体积吸附法并根据langmuir方程、BET方程,BJH模型、计算材料BET比表面积,总孔容,微孔比表面积等参数。
- [0028] 2、卷烟评吸打分
- [0029] 按照如下感官剖析评价表进行评吸,对卷烟香气质,香气量,烟气浓度,烟气透发性,协调性,细腻柔和度,杂气,舒适度,余味干净程度,劲头打分。

[0030]

卷烟评吸	1	2	3	4	5	6
香气质	差	较差	尚好	较好	好	很好
香气量	差	较差	尚好	较好	好	很好
烟气浓度	差	较差	尚好	较好	好	很好
烟气透发性	差	较差	尚好	较好	好	很好
协调性	差	较差	尚好	较好	好	很好
细腻柔和度	差	较差	尚好	较好	好	很好
杂气	差	较差	尚好	较好	好	很好
舒适度	差	较差	尚好	较好	好	很好
余味干净	差	较差	尚好	较好	好	很好
劲头	偏低	较低	适中	-	-	-

[0031] 实施例1

[0032] 取50g活性炭(法国皮卡公司,BCCplus型号椰壳活性炭)分别加入0.1mol/L不同的酸的水溶液150mL,浸渍改性24h后,在120℃条件下干燥24h,制得改性活性炭。

[0033] 对改性活性炭比表面进行测试,测试结果见表1,在经0.1mol/L不同的酸的水溶液处理后的活性炭,与未浸渍酸得活性炭相比比表面积均有所改变,但变化不显著。

[0034] 表1经0.1mol/L不同的酸的水溶液处理后的活性炭的比表面积

物质	BET 比表面积 (m ² /g)
空白活性炭	1535
活性炭+硫酸	1542
活性炭+硝酸	1584
活性炭+盐酸	1571
活性炭+磷酸	1577
活性炭+乙酸	1443
活性炭+柠檬酸	1394
活性炭+苹果酸	1370
活性炭+酒石酸	1362

[0035] 实施例2

[0036] 以柠檬酸为例,描述实施过程。

[0037] 取50g活性炭(法国皮卡公司,BCCplus型号活性炭)分别加入不同质量浓度的柠檬酸的水溶液150mL,浸渍改性24h后,在120℃条件下干燥24h,制得改性活性炭。

[0038] 对改性活性炭比表面和孔隙结构进行测试,测试结果见表2,改性活性炭随着柠檬酸质量浓度的变化其比表面积与总孔容均有显著变化。

[0039] 表2不同质量浓度柠檬酸改性活性炭孔结构参数

[0041]

柠檬酸的水溶液 质量浓度 (%)	比表面积 (m ² /g)		孔容 (cm ³ /g)		微孔比例	微孔 比表面积 (m ² /g)
	Langmuir	BET	总孔容	微孔孔容		
0.0	2032	1535	0.76	0.43	0.56	998.3
0.1	2094	1574	0.77	0.43	0.56	996.0
0.5	2058	1554	0.76	0.41	0.54	968.6
1	2056	1545	0.76	0.41	0.55	970.0
2	1981	1495	0.73	0.41	0.56	951.7
3	1867	1410	0.68	0.38	0.55	881.2
4	1857	1401	0.68	0.35	0.51	826.4
5	1854	1394	0.68	0.35	0.52	839.9

[0042]

7	1675	1257	0.64	0.31	0.49	739.1
10	1430	1072	0.53	0.26	0.50	626
15	1106	828.3	0.41	0.19	0.46	458.4
20	1257	944.9	0.46	0.24	0.52	868.6
25	984.2	735.3	0.38	0.16	0.42	388.7
40	426	313.68	0.16	0.05	0.35	140.8

[0043] 通过卷烟评吸,表明5%质量浓度的柠檬酸进行浸渍改性后的活性炭效果最好。

[0044] 如图1和图2(表2中质量浓度为5%柠檬酸改性后活性炭的SEM)所示,本发明依靠柠檬酸水溶液浸渍活性炭,通过柠檬酸改性前后的活性炭扫描电子显微镜图片可以看出,活性炭的比表面积及微介孔孔容均发生改变。

[0045] 如图3所示,将表2中质量浓度为5%柠檬酸改性后活性炭应用于卷烟滤嘴中,按照卷烟感官评价要求,在香气质,香气量,烟气浓度,烟气透发性,协调性,细腻柔和度,杂气,舒适度,余味干净程度,劲头等方面对烟气感官进行评价。评价结果显示,与商品化的活性炭相比,应用本发明改性后优选出的某款活性炭可以提高烟气的品质。

[0046] 按照国标GB/T 12496.20-1990《木质活性炭检验方法pH值》对优选的活性炭及未改性的活性炭pH值进行测试。结果显示,未改性活性炭的pH值为10.31,改性后优选的某款活性炭的pH值为2.65。经过本方法改性后,活性炭的pH值显著变化。

[0047] 实施例3

[0048] 为了考察改性活性炭的实际减害效果,将实施例2制得的10wt%柠檬酸水溶液浸渍改性后的改性活性炭应用于滤嘴卷烟,通过卷烟烟气7种有害成分的分析及整体危害性指数评价,与未改性活性炭滤嘴卷烟进行对照分析,结果见表3,可见,改性活性炭虽然比表

面积比未改性活性炭小,但其通过浸渍改性后仍可以取得较好的减害效果;应用于同一品牌卷烟时,改性活性炭与未改性活性炭相比,NH₃,NNK,BaP,苯酚的含量均有下降,同时,整体危害性指数有所下降。

[0049] 七种有害成分的分析方法:CO分析按照GB/T 23356-2009标准;HCN分析按照YC/T253-2008标准;NNK分析采用三重串联四极杆气质联用法;NH₃分析按照YC/T377-2010标准;BaP分析按照GB/T 2130-2007标准;苯酚分析按照YC/T255-2008标准;巴豆醛分析按照YC/T254-2008标准。

[0050] 整体危害性指数评价:引用自《卷烟危害性评价原理与方法》,北京,化学工业出版社,2009.09。

[0051] 表3改性活性炭卷烟减害效果评价

[0052]

样品	CO (mg/ 支)	HCN (µg/ 支)	NNK (ng/ 支)	NH ₃ (µg/ 支)	BaP (ng/ 支)	苯酚 (µg/ 支)	巴豆醛 (µg/ 支)	危害性 评价指数
未改性活性炭	11.5	46.1	5.04	4.54	8.67	12.6	2.2	6.1
改性活性炭	11.5	87.4	4.08	3.54	7.22	9.8	5.6	6.0

[0053] 实施例4

[0054] 为进一步验证该性活性炭对卷烟烟气中主要香味成分的影响,采取以下实验方案:

[0055] 为了确保实际应用,对滤嘴中加入改性活性炭(表2中质量浓度为5%的柠檬酸改性后的活性炭,每根香烟中添加30-35mg改性活性炭)及不添加活性炭的同种卷烟进行物理测试,结果见表4,可见,总通风率,滤嘴通风率与开放吸阻均与对照样品差异较小,添加本方法改性的活性炭基本不影响卷烟的物理性质。

[0056] 表4卷烟物理测试

	总通风率%		滤嘴通风率%		开放吸阻(kPa)	
	平均值	CV 值	平均值	CV 值	平均值	CV 值
[0057] 不添加活性炭	24.58	7.81	17.16	9.19	1.028	2.69
添加改性活性炭	24.59	7.17	16.86	8.63	1.066	2.76

[0058] (1)转盘式吸烟机抽吸卷烟

[0059] 转盘式吸烟机抽吸卷烟之前,需先对卷烟进行平衡,平衡条件为:22±1℃,湿度为60±2%。之后需要对吸烟机进行检漏,并对风速、抽吸容量等项目进行调试。按照ISO标准进行。风速调整至20±2cm/s,抽吸容量调节至35mL,调节完毕后进行卷烟抽吸。

[0060] (2)烤烟型卷烟烟气粒相物样品捕集制备

[0061] 通过转盘式吸烟机用剑桥滤片捕集20支卷烟的粒相物,将滤片置于锥形瓶中,加入20mL甲基叔丁基醚溶剂,400µL全烟气内标溶液,震荡45分钟,将萃取液取到色谱瓶中,留待进样分析。

[0062] (3)中心切割二维气相色谱/质谱法检测烟气粒相物

[0063] 采用二维中心切割气相色谱/质谱联用仪,对烟气粒相物中香味成分进行了鉴定和内标法相对定量,结果见表5。

[0064] 表5香味成分

香味成分	改性活性炭	未改性活性炭	香味成分	改性活性炭	未改性活性炭
环戊酮	0.132115	0.036716	巴豆酸	0.135245	0.108803
吡嗪	0.003101	0.009532	丙烯酰胺	0.000988	0.0000935
2-甲基呋喃	0.00857	0.003167	月桂烯	0.247778	0.064638
2-甲基吡啶	0.33514	0.099644	柠檬烯	2.072287	0.605217
丙酮酸甲酯	0.059941	0.028457	β -罗勒烯	0.605332	0.153707
2,6-二甲基吡啶	0.075042	0.02285	别罗勒烯	0.689922	0.201049
苯乙烯	0.619127	0.156174	4-环戊烯-1,3-二酮	0.9825	0.872039
2-甲基吡嗪	0.171404	0.057317	1,2-丙二醇	0.02749	0.00664
2-乙基环戊酮	0.023351	0.006981	γ -丁内酯	0.050501	0.035352
[0065] 2-乙基吡啶	0.120689	0.036569	丁酸	0.298488	0.216911
3-甲基吡啶	0.581938	0.199308	2-丙烯酸	0.742284	0.65253
4-甲基吡啶	0.038258	0.012361	糠醇	0.587755	0.430516
2,5-二甲基吡啶	0.071605	0.02591	异戊酸	0.4653	0.371526
2-乙基吡嗪	0.05277	0.02222	戊酸	0.002559	0.001337
2,4-二甲基吡啶	0.06441	0.021968	2(5H)-呋喃酮	0.178668	0.123843
2-环戊烯-1-酮	0.674739	0.22819	乙酰胺	0.11884	0.098243
2,3-二甲基吡啶	0.063127	0.024705	1,2-环戊二酮	0.016725	0.004433
甲基环戊烯酮	0.55549	0.185371	乙酸	0.28878	0.234685
3-糠醛	0.109645	0.030872	糠醛	1.324729	0.518239
α -当归内酯	0.087618	0.047581	2-乙酰基呋喃	0.1652	0.064008
2-环己烯-1-酮	0.078619	0.028851	吡咯	0.143445	0.118521
丙酸	0.697109	0.522995			

[0066] 结果表明：应用本方法改性的活性炭与未改性活性炭相比，检测出香气成分显著提高，与评吸结果符合较好。

[0067] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效，而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下，对上述实施例进行修饰或改变。因

此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。

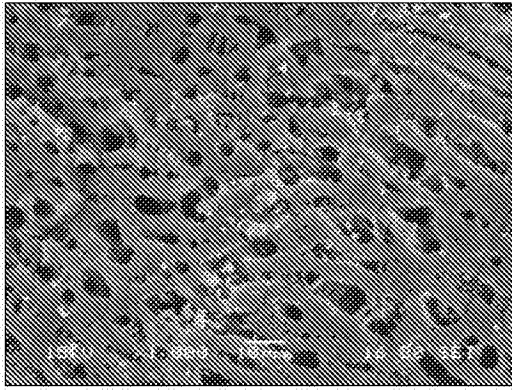


图1

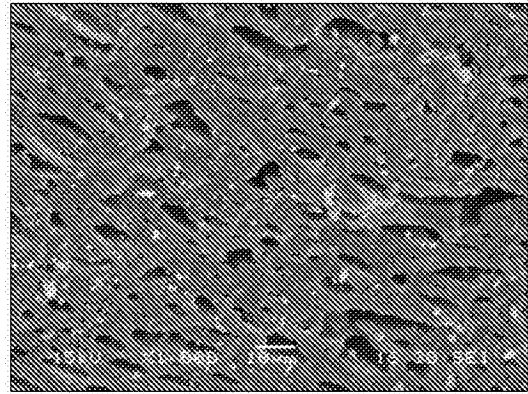


图2

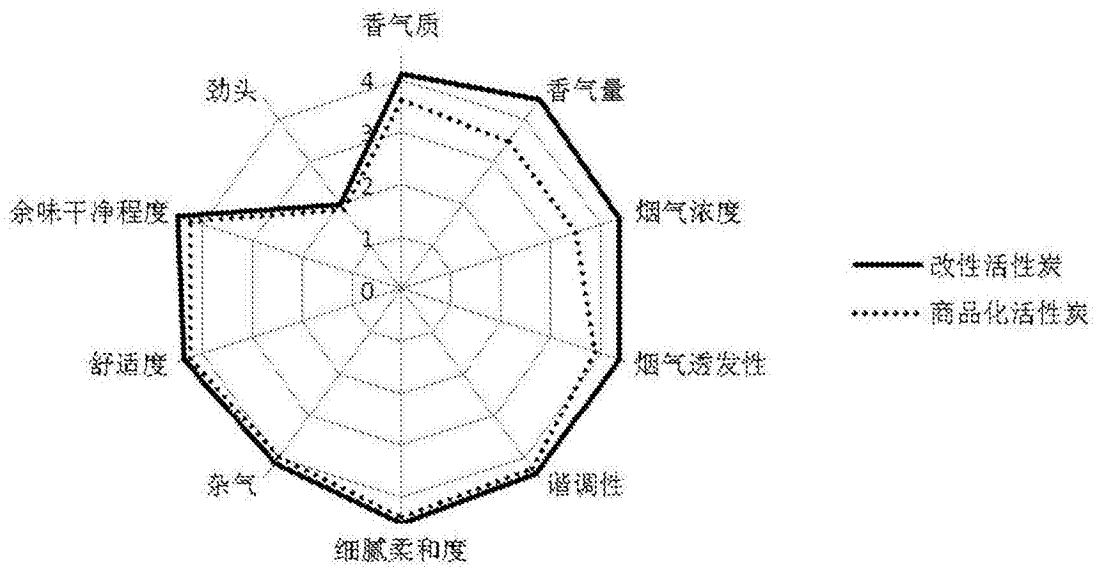


图3