

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

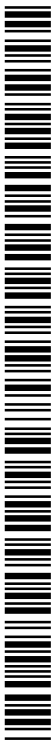


(43) 国際公開日
2010年10月7日(07.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/114096 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/745 (2006.01) *A24D 1/02* (2006.01)
A24B 15/28 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056021
- (22) 国際出願日: 2010年4月1日(01.04.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-091210 2009年4月3日(03.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本たばこ産業株式会社(JAPAN TOBACCO INC.) [JP/JP]; 〒1058422 東京都港区虎ノ門二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅井 一紀(SUGAI, Kazunori) [JP/JP]. 井上 康信(INOUE, Yasunobu) [JP/JP]. 笹川 清弘(SASAKAWA, Kiyohiro) [JP/JP]. 近藤 満(KONDO, Mitsuru) [JP/JP]. 阪井 敦(SAKAI, Tsutomu) [JP/JP]. 今井 貞子(IMAI, Sadako) [JP/JP]. 村田 文子(MURATA, Fumiko) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目12番9号 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2010/114096 A1

(54) Title: CARBON MONOOXIDE-REDUCING CATALYST FOR SMOKING ARTICLE, AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 喫煙物品用一酸化炭素低減触媒およびその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a catalyst for reducing carbon monoxide in a tobacco mainstream smoke, which comprises particles, wherein 90% by volume or more of the particles have particle diameters of 1 to 100 μm , each of the particles contains a transition metal oxide produced by heating a transition metal salt of an organic acid. The catalyst can be produced by heating particles of a transition metal salt of an organic acid.

(57) 要約: タバコ主流煙中の一酸化炭素低減触媒は、体積基準で粒子としてその90%以上が1~100 μm の範囲内の粒径を有し、各粒子は、有機酸の遷移金属塩の加熱により生成された遷移金属酸化物を含む。この触媒は、有機酸の遷移金属塩の粒子を加熱することにより製造することができる。

明 細 書

発明の名称：喫煙物品用一酸化炭素低減触媒およびその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、喫煙物品用一酸化炭素低減触媒およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] シガレット主流煙中に存在する一酸化炭素を除去するために、刻み、巻紙、フィルタに貴金属触媒、遷移金属酸化物触媒を添加することが提案されている。これらの触媒は一酸化炭素を酸化し、二酸化炭素に転化する反応を促進する。例えば特許文献1には、一酸化炭素を二酸化炭素に変換させるため、高表面積担体粒子上にナノスケールの金属粒子またはナノスケールの金属酸化物粒子を担持させ、これらをタバコ刻み等に添加することが記載されている。特許文献2には、カットタバコ充填材に一酸化炭素低減剤としてナノ粒子の形態にある部分還元添加剤を加えることが記載されている。特許文献3には、タバコカット充填材等に、一酸化炭素を二酸化炭素に変換させるための酸化剤として、たとえば鉄酸化物のナノ粒子を物理的に堆積させることが記載されている。上記のようにこれらの3つの特許文献には、ナノ粒子の金属酸化物を使用することが記載されている。しかしながら、ナノ粒子は喫煙物品に適用するに当たりハンドリングが容易ではなく、喫煙物品の製造工程が複雑になるという問題がある。また、特許文献1はナノ触媒を担体に担持させており、担体を使用するため製造コストが高くなる傾向がある。特許文献4には、喫煙物品に用いられる炭素質熱源を製造する際に、一酸化炭素を無害の物質に変換するための金属酸化物触媒に変換される金属酸化物プリカーサーを含むゾルで炭素質熱源材料を処理することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特表2007-527698号公報

特許文献2：日本国特表2005-522206号公報

特許文献3：米国特許出願公開第2005/0263163号明細書

特許文献4：日本国特開平7-145395号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ナノスケールの触媒を用いると、高温下でナノ粒子が凝集を起こし、一酸化炭素の酸化能力が著しく低下することが本発明者等により確認された。

[0005] 従って、本発明は、タバコ主流煙中の一酸化炭素の量を低減させることができ、ハンドリングも容易であり、さらに高温下でも一酸化炭素の酸化能力が低下しない喫煙物品用一酸化炭素低減触媒、および複雑な工程を要しない一酸化炭素低減触媒の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の第1の側面によれば、体積基準で粒子としてその90%以上が1～100 μ mの範囲内の粒径を有し、各粒子は、有機酸の遷移金属塩の加熱により生成された遷移金属酸化物を含む、喫煙物品用一酸化炭素低減触媒が提供される。

[0007] また、本発明の第2の側面によれば、有機酸の遷移金属塩の粒子を加熱することを含む、喫煙物品用一酸化炭素低減触媒の製造方法が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明の一酸化炭素低減触媒の粒子はナノ粒子ではなく、シガレット等の喫煙物品を製造する上でのハンドリングに優れる。本発明の一酸化炭素低減触媒は、高温下でも凝集することなく、一酸化炭素の酸化能力を保つ。また、本発明の一酸化炭素低減触媒は一般的な触媒に必要な担体が不要である。さらに、本発明の製造方法は複雑な工程を要しない。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、触媒の一酸化炭素低減能を分析するために用いた装置の概略構成図である。

[図2]図2は、クエン酸鉄由来の酸化鉄(Fe_3O_4)触媒により処理されたモ

デルガス中の一酸化炭素濃度の経時変化を示すグラフである。

[図3] 図3は、フマル酸鉄由来の酸化鉄 (Fe_3O_4) 触媒により処理されたモデルガス中の一酸化炭素濃度の経時変化を示すグラフである。

[図4] 図4は、 Fe_3O_4 ナノパウダー触媒により処理されたモデルガス中の一酸化炭素濃度の経時変化を示すグラフである。

[図5] 図5は、クエン酸鉄、クエン酸鉄から調製された触媒 (Fe_3O_4) および触媒性能評価後の該触媒の細孔分布を示すグラフである。

[図6] 図6は、フマル酸鉄およびフマル酸鉄から調製された触媒 (Fe_3O_4) の触媒性能評価後の細孔分布を示すグラフである。

[図7] 図7は、 Fe_3O_4 ナノパウダー触媒および触媒性能評価後の該触媒の細孔分布を示すグラフである。

[図8] 図8は、触媒前駆体から触媒を調製するときのガス雰囲気、生成する触媒の一酸化炭素除去率に与える影響を示すグラフである。

[図9] 図9は、フマル酸鉄由来の酸化鉄触媒 (Fe_3O_4) の粒径分布を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の種々の態様を詳しく説明する。

[0011] 本発明の一酸化炭素低減触媒は、粒子状であり、体積基準でその粒子の90%以上が1~100 μm の範囲内の粒径を有する。各粒子は、有機酸の遷移金属塩の加熱により生成した遷移金属酸化物を含む。

[0012] 本発明の触媒は体積基準でその90%以上が1~100 μm の範囲内の粒径を有するため、本発明の触媒は、従来のナノ粒子からなる触媒と異なる。体積基準で10%以上の粒子が1 μm 未満の粒径を有する場合は、粒子が小さすぎて、凝集を起こしたり、ハンドリングが困難となる傾向がある。体積基準で10%以上の粒子の粒径が100 μm を超えると、喫煙物品作製時に充填材料や巻紙に触媒を添加する際に、触媒を高分散させることができず不利になる。触媒粒子の粒径分布は、例えば、HORIBA社製 LA-910 レーザー解析/散乱式粒度分布測定装置を用いて測定することができ

る。

[0013] 本発明の一酸化炭素低減触媒は、 $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有することが好ましい。BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、一酸化炭素低減能が落ちる傾向にあり好ましくない。BET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、製造工程が複雑になる可能性が高い。ここで、BET比表面積は、比表面積/細孔分布測定装置ASAP2010（株式会社島津製作所製）を用い、窒素吸着法により多点法測定により求めることができる。

[0014] さらに、本発明の一酸化炭素低減触媒は、 $2 \sim 20\text{ nm}$ の範囲内の平均孔径を有するナノ細孔を有することが好ましい。平均細孔径が 2 nm 未満であると、触媒表面上でのシフト反応（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）に必要な水分子が細孔中に入りにくくなるため、一酸化炭素低減能が低下する場合がある。他方、平均細孔径が 20 nm を超えると、一酸化炭素と触媒との接触効率が低下する場合がある。ここで、細孔分布は水銀圧入法を用いて測定することができる。測定には、例えば、全自動細孔分布測定装置（PoreMaster 60-GT（Quanta Chrome Co. 製））を使用することができる。

[0015] 本発明の一酸化炭素低減触媒は、有機酸の遷移金属塩の粒子を加熱することにより生成した遷移金属酸化物を含む。

[0016] 遷移金属としては、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Ce、Ir、PtおよびAuから成る群から選択される少なくとも1種の金属であることが好ましい。中でも鉄が特に好ましい。ここで、遷移金属として鉄を用いた場合に、鉄は8面体6配位構造をとるため、高温下では配位子がはずれた状態になり、凝集することなしに安定した構造を有する金属酸化物となることが予想される。そのため、高温下での一酸化炭素低減能に優れていると考えられる。

[0017] 有機酸としては任意の有機酸を用いることができるが、中でもフマル酸またはクエン酸が好ましい。

[0018] 以上のことから、有機酸の遷移金属塩としては、クエン酸鉄およびフマル

酸鉄が特に好ましい。

- [0019] 上記の通り、本発明の喫煙物品用触媒はナノ粒子でないため、喫煙物品を製造する上でのハンドリングに優れる。本発明の喫煙物品用触媒はナノサイズでないにも拘わらず、平均細孔径が2～20 nmの範囲にある細孔分布を示すナノ細孔構造を有しているため、 $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ という高いBET比表面積を達成している。また、ナノ粒子でないため、高温下でも凝集せず、高いBET比表面積をそのまま保持し、その一酸化炭素低減能を保つことができる。また、本発明の触媒には一般的に触媒に必要とされる担体を必ずしも必要としない。
- [0020] 有機酸の遷移金属塩の粒子は、 $200 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で加熱（または焼成）することが好ましい。 200°C 未満の温度では、有機酸が十分に分解されないおそれがあり、その結果加熱後に得られた触媒の機能が劣る傾向にある。また、 700°C を超える温度では、調製された触媒の一酸化炭素低減能が低下する傾向にある。有機酸の遷移金属塩の粒子は、特に $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で加熱（または焼成）することが好ましい。加熱は、0.1時間～5時間行うことが好ましく、0.5時間～3時間行うことがさらに好ましい。
- [0021] 上記有機酸の遷移金属塩の粒子の加熱は、 CO_2 、 N_2 、 H_2O または CO ガス雰囲気下、またはこれら2種以上のガスを混合した混合ガス雰囲気下で行うことが好ましい。中でも、上記混合ガス雰囲気下で有機酸の遷移金属塩の粒子を加熱することが特に好ましい。混合ガスの好ましい例を挙げると、 CO_2 ：5～20モル%/ N_2 ；残部からなる混合ガス、 CO ：1～10モル%/ CO_2 ：5～20モル%/ H_2O ：5～20モル%/ N_2 ；残部からなる混合ガス、および H_2O ：5～20モル%/ N_2 残部からなる混合ガスである。
- [0022] 原料の有機酸遷移金属塩の粒子は、体積基準でその90%以上が1～100 μm の粒径を有することが好ましい。原料の有機酸の遷移金属塩の粒子自体は、細孔をほとんど持たないが、これを上記加熱条件下で、特に上記混合ガス雰囲気下で加熱することにより、元の粒径を実質的に維持しながら、有機酸遷移金属塩の有機酸部分の分解等により細孔が形成され、BET比表面

積が増大する。細孔径に依存するBET比表面積は、有機酸遷移金属塩粒子の加熱温度および加熱時間により調整することができる。粒子の90%以上が1~100 μ mの粒径を有する有機酸遷移金属塩粒子を、上記加熱温度（特に500 $^{\circ}$ C~600 $^{\circ}$ C）、上記加熱時間（特に0.5時間~3時間）、ガス雰囲気（特に、上記好ましい混合ガス雰囲気）を用いて加熱、焼成することにより、上記BET比表面積、および平均細孔径を達成することができる。

[0023] 有機酸遷移金属塩を加熱することにより遷移金属酸化物が生成することは、粉末X線回折分析により確認することができる。粉末X線回折計としては、自動X線回折装置（MXP3、株式会社マックスサイエンス社製）を用いることができる。

[0024] 本発明の一酸化炭素低減触媒を用いて喫煙物品を製造する際には、たとえば、本発明の触媒粒子を巻紙またはタバコ充填材に噴霧・塗布する、練りこむ、抄きこむことができる。これらの添加方法の場合には、本発明の喫煙物品用触媒粒子の粒径が1 μ m~30 μ mであることがさらに好ましい。1 μ m未満のナノスケールに近い粒子は、ハンドリングが若干困難になる。また、あまりにも粒径が大きすぎると、充填材料や巻紙に担持する際に触媒を高分散させることができずに不利になる。さらに、巻紙に本発明の喫煙物品用触媒粒子を噴霧、塗布する、または抄きこむ場合には、粒径が1 μ m程度であることが特に好ましい。

[0025] 実施例1~2

実施例1~2では、触媒前駆体から本発明の触媒を調製し、その性能を評価した。

[0026] <触媒前駆体>

触媒前駆体として、元素として下記表1に示される量の鉄を含むクエン酸鉄（実施例1）およびフマル酸鉄（実施例2）を用いた。クエン酸鉄はナカライテスク社製のものを、フマル酸鉄は和光純薬製のものであった。両有機酸鉄とも75 μ mのふるい径を通過した粒子を用いた。これら粒子の平均B

E T比表面積を、比表面積／細孔分布測定装置 A S A P 2 0 1 0（株式会社島津製作所製）を用い、窒素吸着法により多点法測定により求めた。結果を表 1 に併記する。なお、B E T比表面積の測定前には、測定試料を室温、減圧下で 2 時間静置した（以下の B E T比表面積の測定において同じ）。

[0027] <触媒の調製>

上記有機酸鉄（クエン酸鉄、フマル酸鉄）を、 CO_2 10 モル%および窒素残部からなるガス雰囲気下、 600°C で 3 時間加熱し、酸化鉄に変換した。この加熱処理により、クエン酸鉄およびフマル酸鉄がそれぞれ Fe_3O_4 に変換されたことは、自動 X 線回折計（M X P 3, 株式会社マックスサイエンス社製）を用いて確認した。この際、上記加熱処理後の生成物をメノウ製の乳鉢を用いて微粉化し、ガラス試料板に充填することにより分析した。分析条件は、X 線； $\text{Cu K}\alpha$ 線、出力； 40 kV , 20 mA 、走査速度； $4\text{ deg}/\text{分}$ とした。また、得られた触媒の平均 B E T比表面積を上記と同様に測定した。結果を表 1 に併記する。

[0028] <触媒性能の評価>

図 1 は、触媒の触媒性能（一酸化炭素低減能）を分析するための装置の概略構成図である。実施例 1～2 で得られた触媒をそれぞれ加熱炉 8 内に設置された反応管 9 に充填した。一酸化炭素（ CO ）ガスおよび二酸化炭素（ CO_2 ）を、それぞれガスボンベ 3 および 5 から、質量流量計 4、6 を経由して供給し、水を電子天秤 1 で測定して、定量ポンプ 2 から供給した。上記 CO ガスおよび CO_2 ガスとともに、上記水を蒸発器 7（ 200°C ）に通した。水は、蒸発して水蒸気となる。こうして、蒸発器 7 内で、モデルガス（ CO ；4 モル%、 CO_2 ；8 モル%、 H_2O 10 モル%、窒素残部）が調製された。このモデルガスを、 $500,000\text{ h}^{-1}$ の空間速度（ SV ）となるようにその流量を設定し、反応管 9 中に充填した触媒の層（以下、単に「充填層」という）に流通させた。充填層を加熱してゆき充填層の温度が 600°C に達した後、同温度に保持した後、モデルガスを 3.5 時間流通させた。図 1 中、 PG は、圧力計であり、 TIC は反応管 9 の管壁の温度を測定する温度計であり

、T I は充填層の温度を測定する温度計である。温度計T I Cで測定された温度は、加熱炉8により加熱する際の制御用モニター温度として使用される。反応管9から流出したガスを冷却トラップ10に通した後、株式会社堀場製作所製赤外ガス分析計（V I A - 5 1 0 ; 非分散形赤外線吸収法による）11により、一酸化炭素量を経時的に定量した。測定された、反応管9から流出するガス中のCO濃度の経時変化を図2および図3に示す。図2には、実施例1の触媒を用いた場合のCO濃度の経時変化が四角印で示され、充填層の温度が三角印で示されている。図3には、実施例2の触媒を用いた場合のCO濃度の経時変化が黒四角印で示され、充填層の温度が三角印で示されている。

[0029] さらに、上記一酸化炭素の測定結果に基づいて、CO酸化量、CO/F e、CO除去率を算出した。結果を表1に併記する。さらに、上記性能評価後の触媒のB E T比表面積を上記と同様に測定し、結果を表1に併記する。

[0030] 比較例1

F e₃O₄ナノパウダー（シグマアルドリッチ社製）からなる触媒の性能を、反応管9に充填したこと以外は実施例1～2と同様にして評価を行った。結果を図4および表1に示す。図4において、F e₃O₄ナノパウダーを用いた場合のCO濃度の経時変化が四角印で示され、充填層温度が三角印で示されている。図4からわかる通り、触媒としてF e₃O₄ナノパウダーを使用したときには、600℃でCO濃度が経時的に上昇する。

[0031] なお、上記F e₃O₄ナノパウダー触媒自体の平均B E T比表面積および性能評価後の該触媒の平均B E T比表面積を実施例1～2と同様に測定した。結果を表1に併記する。

[表1]

表1

	前駆体		触媒		鉄の量 ^{a)}		触媒の性能			性能評価後の触媒の平均BET比表面積
	化合物	平均BET比表面積 (m ² /g)	化合物	平均BET比表面積 (m ² /g)	グラム	ミリモル	CO酸化量 ^{b)} %	CO/Fe ^{c)} %	CO除去率 ^{d)} %	
実施例1	クエン酸鉄(II)	0.47	Fe ₃ O ₄	65.1	0.15	180.5	180.3	166.2	34.9	73.2
実施例2	フマル酸鉄(II)	1.48	Fe ₃ O ₄	157.8	0.15	180.5	243.7	224.6	51.7	171.4
比較例1	-	-	Fe ₃ O ₄ ナノパウダー	42.1	0.15	180.5	133.2	122.8	35.1	10.2

a) 鉄の量

前駆体または充填した触媒に含有された鉄の質量およびモル量

b) CO酸化量

モデルガス中の一酸化炭素と反応管から流出するガス中の一酸化炭素との濃度差(モル%)にモデルガスの流量(時間当たりの、モル単位での量)を乗じ、それを時間(3.5時間)で積分した値一酸化炭素ガスの流量(時間当たりのモル量)を乗じて、それを時間で積分した値

c) CO/Fe

鉄元素1モル当たりのCO酸化量

d) CO除去率

COのCO₂への転化率

[0032] 表 1 から明らかな通り、実施例 1 および 2 の触媒は、一酸化炭素を有意に酸化した。実施例 1 のクエン酸鉄および実施例 2 のフマル酸鉄由来の酸化鉄の一酸化炭素酸化量は、比較例 1 の酸化鉄のナノパウダーよりも高い結果となった。また、鉄 1 モル当たりの一酸化炭素酸化量も比較例 1 よりも実施例 1 および 2 とともに高く、比較例 1 よりも高い触媒効率を得ることができた。一酸化炭素除去率も、実施例 1 は比較例 1 と同程度、実施例 2 では比較例 1 よりも高い除去率を達成した。また得られた触媒の平均 BET 比表面積は、実施例 1 および 2 共に比較例 1 よりも大きく、特に実施例 2 の触媒（フマル酸鉄由来の）では非常に高い値であった。

[0033] また、実施例 1 ~ 2 の有機酸鉄由来の酸化鉄は加熱条件下で凝集せず、上記高温での性能評価後も高い比表面積を保つことがわかった。これに対して、比較例 1 の酸化鉄のナノパウダーでは上記性能評価後に BET 比表面積が大きく減少していた。これはナノ粒子の凝集によるものと考えられる。また、加熱処理中に一酸化炭素低減能が低下することがわかった。

[0034] 実施例 3 A

実施例 1 で用いたクエン酸鉄粒子の細孔分布、実施例 1 でクエン酸鉄粒子の加熱により調製した触媒（クエン酸鉄由来の Fe_3O_4 ）粒子の細孔分布、および該触媒の上記性能評価（ $600^\circ C$ で 3.5 時間加熱）後の細孔分布を全自動細孔分布測定装置（PoreMaster 60-GT（Quanta Chrome Co. 製））により測定した。結果を図 5 に示す。図 5 において、線分 a（三角印）は、クエン酸鉄についての結果を、線分 c（四角印）は、クエン酸鉄から加熱により調製した触媒についての結果を、線分 b（丸印）は、性能を評価した後の触媒粒子についての結果を示す。

[0035] 図 5 に示すように、クエン酸鉄粒子は、細孔をほとんど持たない（線分 a）が、クエン酸鉄由来の触媒（ Fe_3O_4 ）粒子は、ナノ細孔を有する（線分 c）。また、この Fe_3O_4 粒子は、 $600^\circ C$ で 3.5 時間加熱後も、ナノ細孔構造を維持している（線分 b）。

[0036] 実施例 3 B

実施例 2 で用いたフマル酸鉄粒子の細孔分布、および実施例 2 で調製した触媒（フマル酸鉄由来の Fe_3O_4 ）の上記性能評価後の細孔分布を実施例 3 A と同様に測定した。結果を図 6 に示す。図 6 において、線分 a（三角印）は、フマル酸鉄粒子についての結果を示し、線分 b（丸印）は、性能評価後の触媒の粒子についての結果を示す。

[0037] 図 6 に示すように、フマル酸鉄粒子は、ナノ細孔をほとんど持たない（線分 a）。しかし、性能評価後の、フマル酸鉄由来の触媒（ Fe_3O_4 ）粒子は、線分 b で示されるように、その細孔分布が、図 5 に示すクエン酸由来の触媒（ Fe_3O_4 ）粒子のそれ（図 5 中、線分 b）と極めて似ていることから、実施例 2 で調製された触媒（ Fe_3O_4 ）粒子はナノ細孔を有し、そのナノ構造は 600°C で 3.5 時間加熱後も維持されていることが示唆される。

[0038] 図 5 および 6 に示す結果から、上記維持されたナノ細孔構造が、実施例 1 ~ 2 で立証された、フマル酸鉄およびクエン酸鉄由来の Fe_3O_4 の高温雰囲気下（ 600°C ）における高い一酸化炭素低減能に寄与していると考えられる。

[0039] 比較例 2

比較例 1 で用いた Fe_3O_4 ナノパウダー（シグマアルドリッチ社製）の細孔分布およびその前記性能評価後の細孔分布を実施例 3 A と同様に測定した。結果を図 7 に示す。図 7 から、 Fe_3O_4 ナノパウダーは、性能評価（ 600°C で 3.5 時間加熱）前には、図 7 中、線分 a（四角印）で示されるように、ナノ細孔を有するが、性能評価後には、線分 b（丸印）で示されるように、ナノ細孔構造の殆どが消失する、すなわち一次粒子の凝集によるナノ細孔の崩れが生じていることが明らかとなった。このことが、比較例 1 において性能評価中に一酸化炭素低減能が低下する原因となっていると考えられる。

[0040] 実施例 4 ~ 5

本実施例では、触媒の調製の際の加熱温度の影響を調べた。

[0041] 触媒調製の際に、温度を 600°C から 500°C （実施例 4）および 700°C （実施例 5）に変更した以外は実施例 2 と同様にしてフマル酸鉄から触媒

(Fe_3O_4) を調製した。 Fe_3O_4 の生成は、実施例 2 と同様にして確認した。
。

[0042] 本実施例で得られた触媒を用いた以外は実施例 2 と同様にして、触媒の性能を評価した。結果を表 2 に示す。表 2 には、実施例 2 についての評価結果も再掲する。

[表2]

実施例	前駆体 化合物	触媒調製時 の加熱温度 °C	触媒 化合物	鉄の量 ^{a)}		触媒の性能		
				グラム	ミリモル	CO酸化量 ^{b)} %	CO/Fe ^{c)} %	CO除去率 ^{d)} %
実施例4	—	500	—	0.15	180.5	218.2	201.1	44.6
実施例2	フマル酸鉄 (II)	600	Fe ₃ O ₄	0.15	180.5	243.7	224.6	51.7
実施例5	—	700	Fe ₃ O ₄	0.15	180.5	94	86.6	21.7

a)、b)、c)およびd)は、表1)と同じ

[0043] 表2から明らかな通り、600°Cで加熱して得られた触媒（実施例2）が、最も高い一酸化炭素酸化量、鉄元素1モル当たりの一酸化炭素酸化量および一酸化炭素除去率を示した。500°Cで加熱して得られた触媒（実施例4

) も高い触媒性能を示した。しかし、700°Cで加熱して得られた触媒（実施例5）は、一酸化炭素酸化量、鉄元素当たりの一酸化炭素酸化量、一酸化炭素除去率が低下する傾向がみられた。

[0044] 実施例6

有機酸の遷移金属塩（触媒前駆体）から触媒を調製する際のガス雰囲気から、得られる触媒の一酸化炭素低減能に与える影響を評価した。本実施例では、触媒前駆体として、実施例2で用いたフマル酸鉄を用いた。

[0045] 用いるガス雰囲気を上記10モル%CO₂/N₂残部の混合ガスから以下の8種の混合ガスに変更した以外は、実施例2と同様の条件で触媒（Fe₃O₄）を調製した。Fe₃O₄の生成は、実施例2と同様にして確認した。

[0046] 使用した混合ガス：

混合ガスI：10モル%CO₂/N₂残部；

混合ガスII：5モル%CO₂/N₂残部；

混合ガスIII：2モル%CO₂/N₂残部；

混合ガスIV：5モル%O₂/N₂残部；

混合ガスV：2モル%O₂/N₂残部；

模擬ガス（1）：4モル%CO/8モル%CO₂/10モル%H₂O/N₂残部；

模擬ガス（2）：4モル%CO/8モル%CO₂/N₂残部；

混合ガスVI：10モル%H₂O/N₂残部。

[0047] 得られた触媒の性能を、実施例2と同様にして評価し、算出した鉄元素1モル当たりの最大CO酸化量（表1の注b）およびc）をも参照）を図8に示す。

[0048] 図8に示す通り、フマル酸鉄調製時のガスとして、混合ガスI、模擬ガス（1）および（2）、並びに混合ガスVIを用いた場合に、高い一酸化炭素低減能を発揮する触媒が生成していることがわかった。

[0049] 実施例7

実施例2で調製したフマル酸鉄由来の酸化鉄の粒径分布を測定した。測定

には、HORIBA社製 LA-910 レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用いた。結果を図9に示す。図9の頻度をみると、90%以上の粒子が1～100 μm の範囲内にあり、中心粒径は28.55 μm であった。この測定は、レーザー回折／散乱法によるものであり、粒径分布を体積基準で求めるものである。

[0050] 実施例8

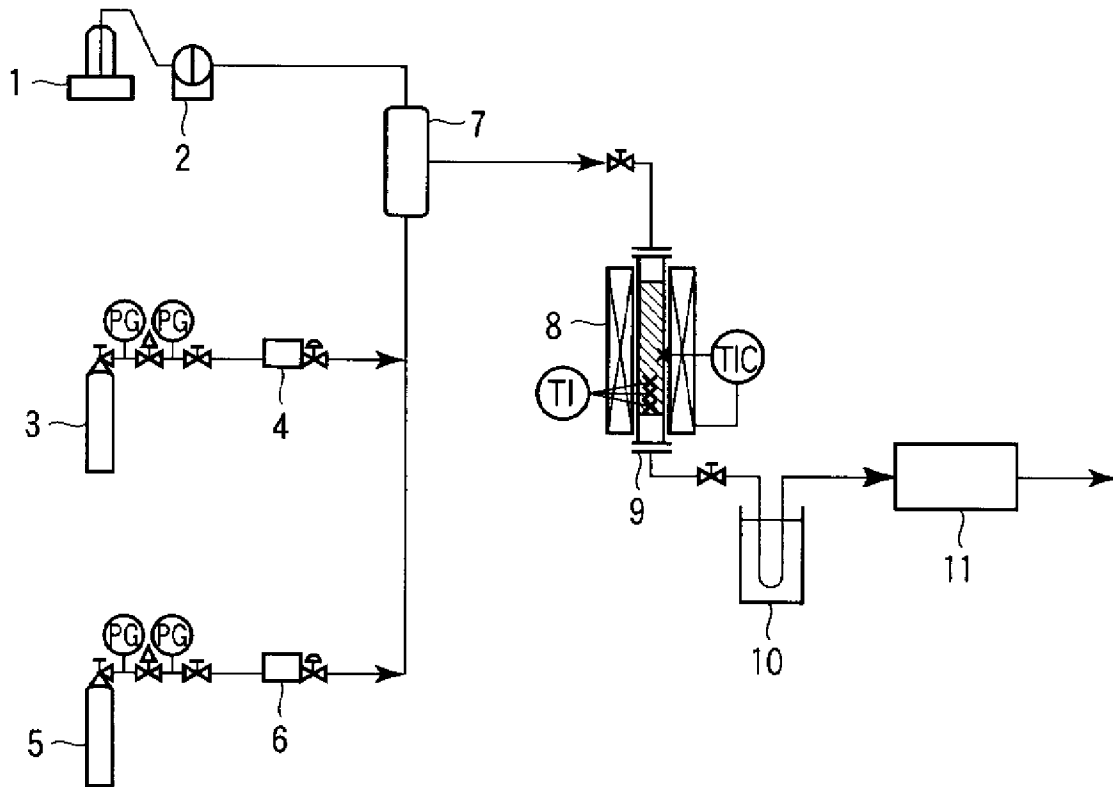
実施例2で得た触媒（フマル酸鉄由来の酸化鉄）145gと、亜麻パルプ（リンセル社製）15gを、2000gの有機溶媒（エタノールとレシチンの重量比90：0.5の混合液）に分散させ、スラリーを調製した。このスラリーをシート状にキャストイングして、または16メッシュと200メッシュのステンレス金網を重ねた手漉き紙作製用具の上に流して、坪量が50g/m²のタバコ巻紙を作製した。この際、酸化鉄の粒径が大きすぎると巻紙の平滑度が低下し、粒径が小さすぎると、手漉き試作用具を抜け落ちて巻紙上に担持出来ないことがわかった。

[0051] また、フマル酸鉄由来の酸化鉄をエタノールとレシチンの混合液30mlに分散させてスラリーを調製した。タバコ刻み重量に対して酸化鉄が10重量%となるように、噴霧器を用いて上記スラリーを噴霧することにより、タバコ刻みに酸化鉄を添加することができた。

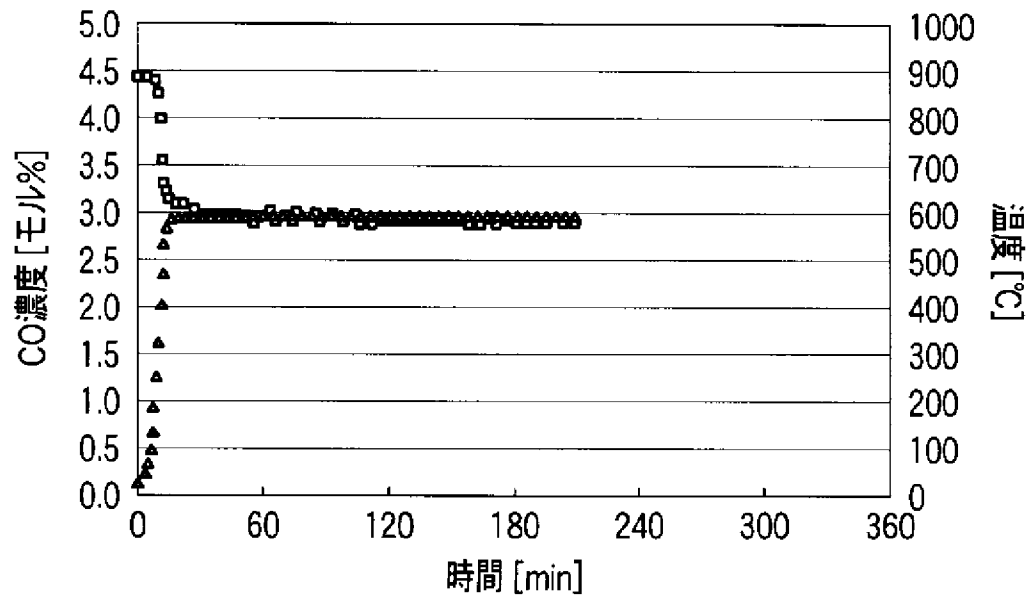
請求の範囲

- [請求項1] 体積基準で粒子としてその90%以上が1～100 μ mの範囲内の粒径を有し、各粒子は、有機酸の遷移金属塩の加熱により生成された遷移金属酸化物を含む、喫煙物品用一酸化炭素低減触媒。
- [請求項2] 前記遷移金属が、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Ce、Ir、PtおよびAuから成る群から選択される少なくとも1種の金属である請求項1に記載の一酸化炭素低減触媒。
- [請求項3] 前記有機酸がフマル酸またはクエン酸である請求項1に記載の一酸化炭素低減触媒。
- [請求項4] 10m²/g～200m²/gのBET比表面積を有する請求項1に記載の一酸化炭素低減触媒。
- [請求項5] 2～20nmの平均孔径を有する細孔を含む請求項1に記載の一酸化炭素低減触媒。
- [請求項6] 有機酸の遷移金属塩の粒子を加熱することを含む、タバコ主流煙中の一酸化炭素低減触媒の製造方法。
- [請求項7] 前記加熱を、200～700℃の温度で行う請求項6に記載の方法。
- [請求項8] 前記加熱を、CO₂、N₂、H₂OまたはCOガス雰囲気下のいずれか、またはこれらのガスのいずれか2種以上を混合した混合ガス雰囲気下で行なう請求項6に記載の方法。
- [請求項9] 前記遷移金属が、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Ce、Ir、PtおよびAuから成る群から選択される少なくとも1種の金属であることを特徴とする請求項6に記載の方法。
- [請求項10] 前記有機酸がフマル酸またはクエン酸であることを特徴とする請求項6に記載の方法。

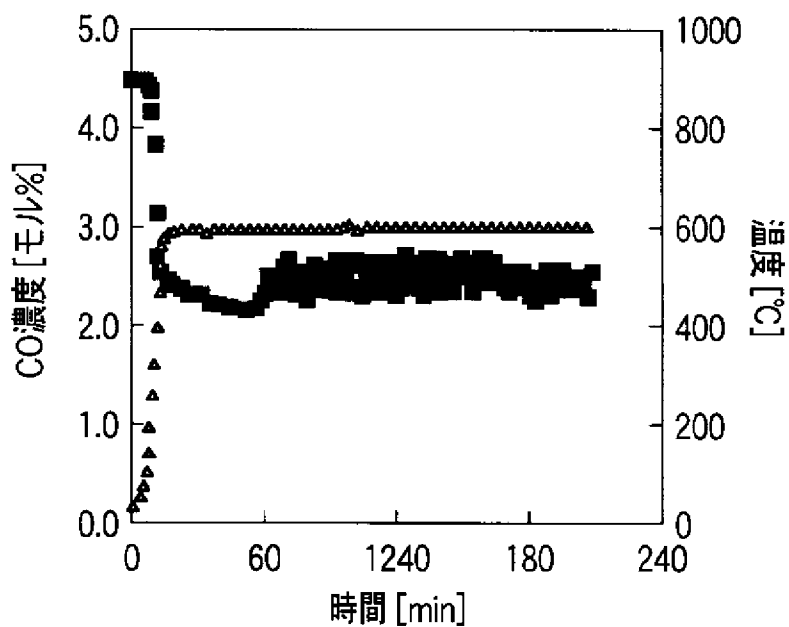
[図1]



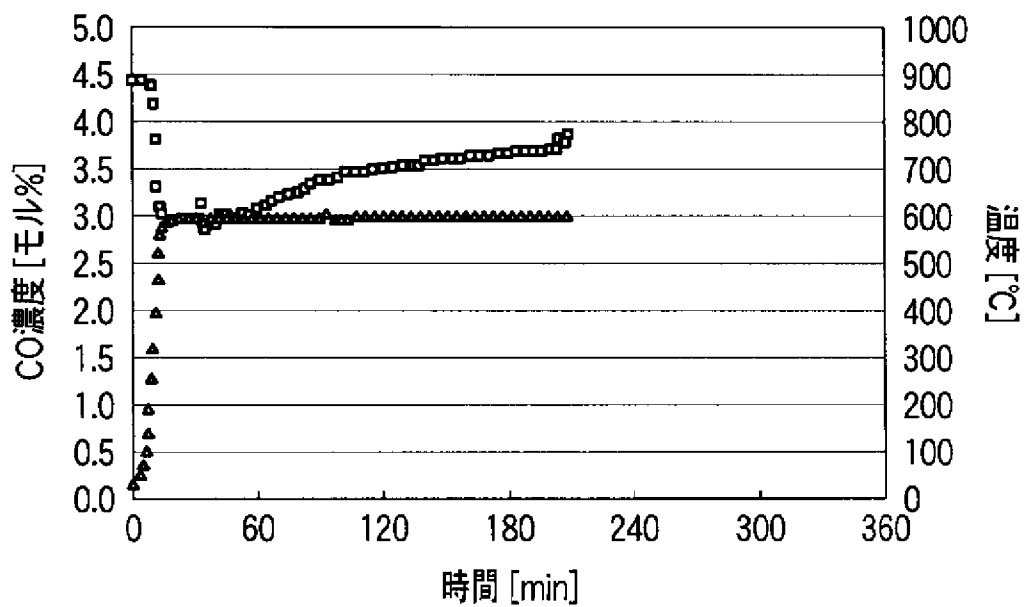
[図2]



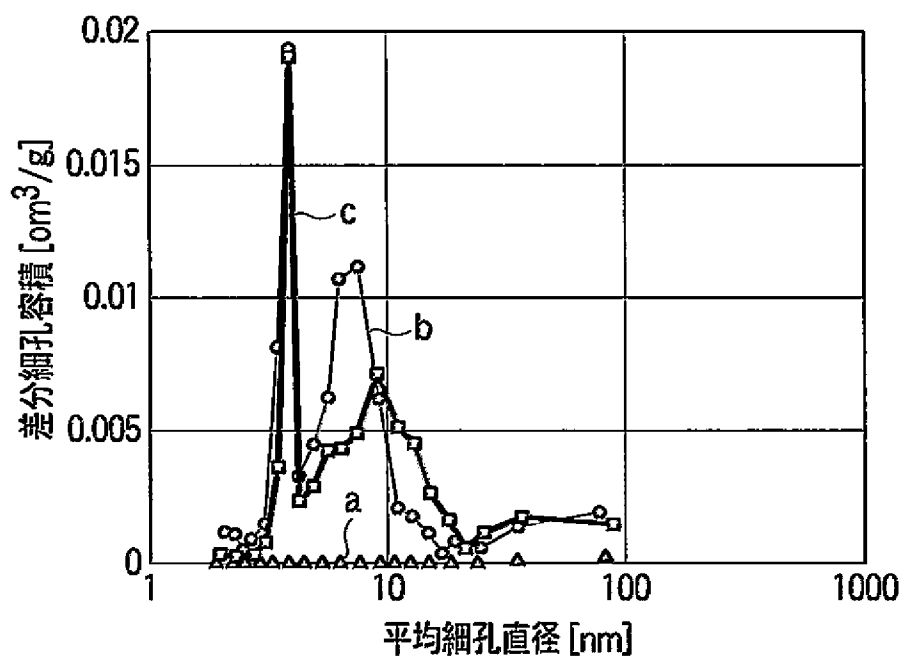
[図3]



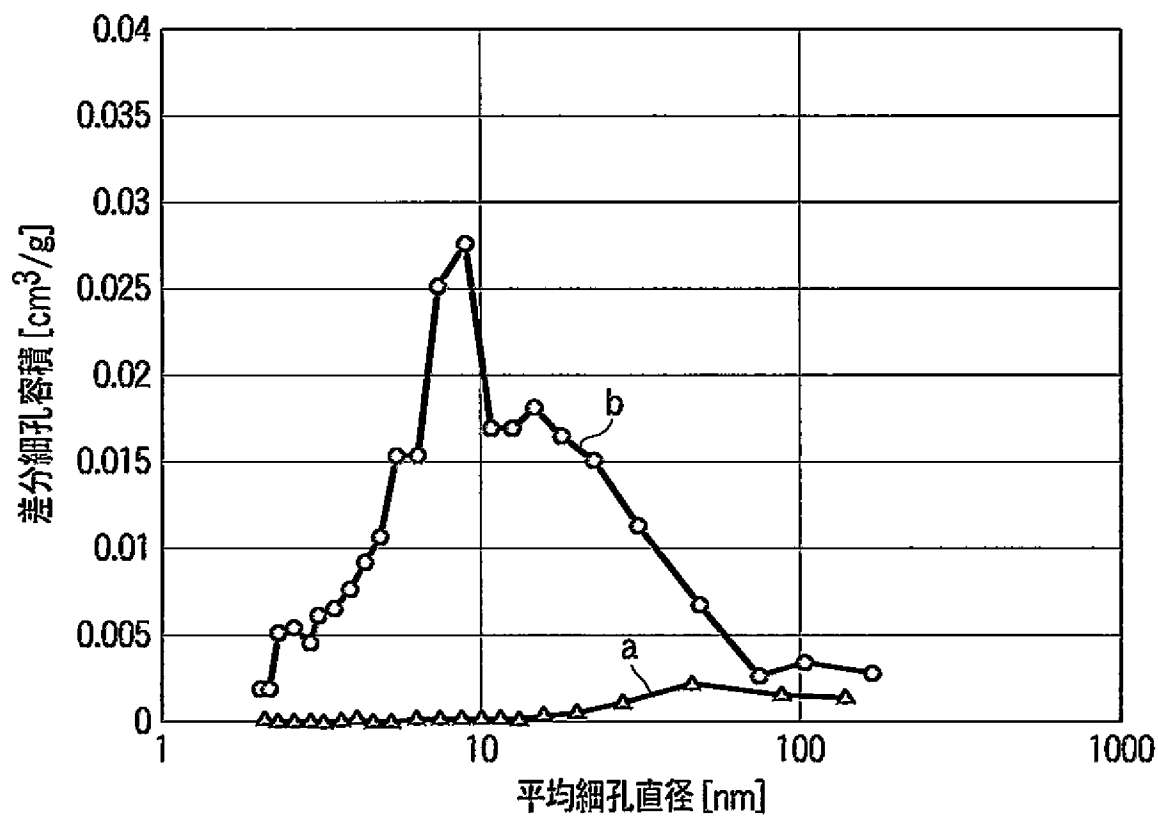
[図4]



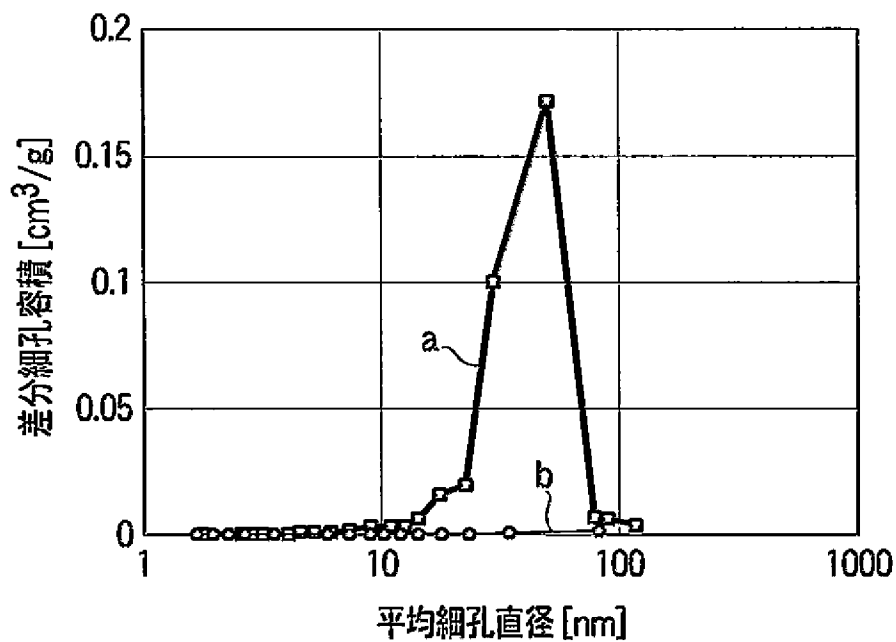
[図5]



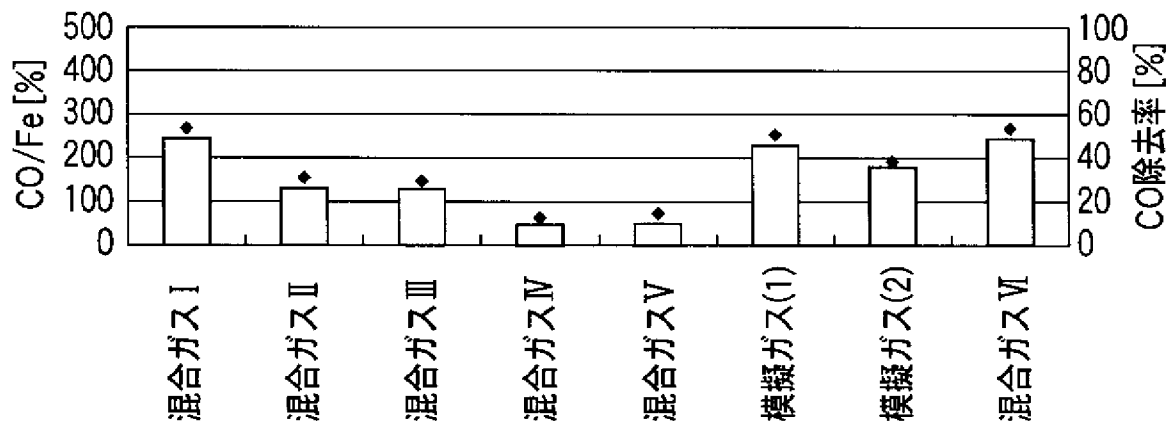
[図6]



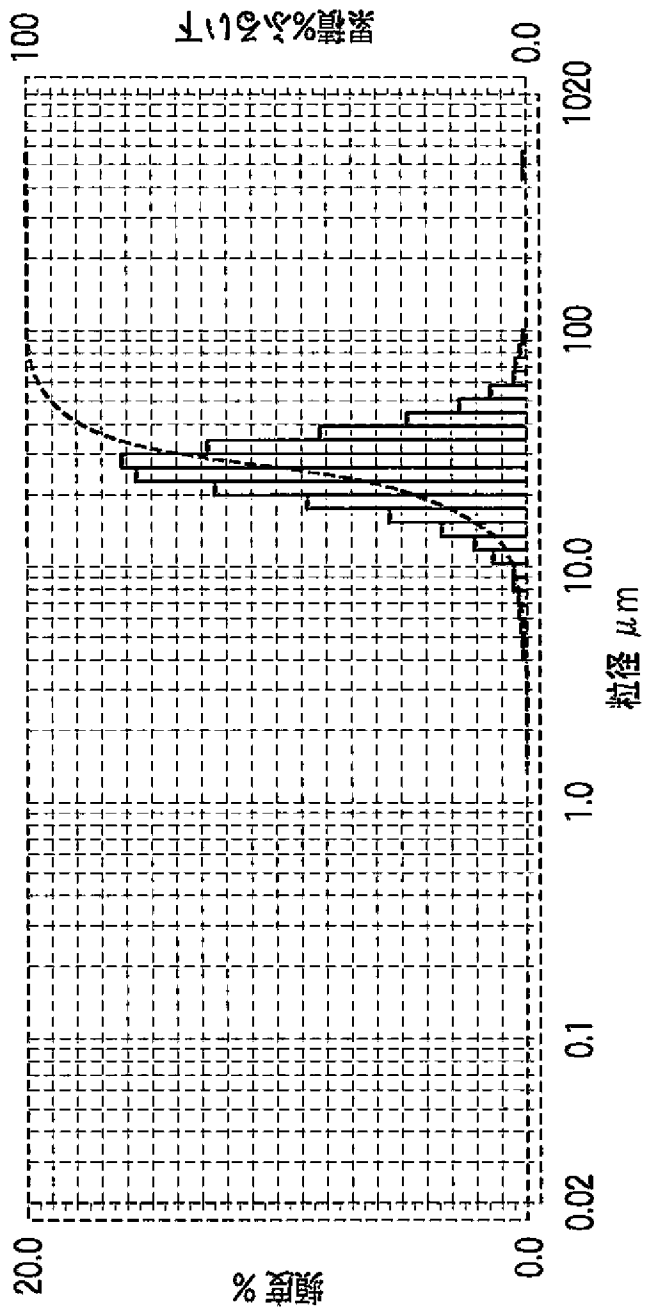
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J23/745(2006.01) i, A24B15/28(2006.01) i, A24D1/02(2006.01) i, B01J35/10(2006.01) i</i>										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>B01J23/745, A24B15/28, A24D1/02, B01J35/10</i>										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2010</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2010</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2010</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>WPI, JSTplus(JDreamII), JST7580(JDreamII)</i>										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X Y A	WO 2005/025342 A1 (ROTHMANS, BENSON & HEDGES INC.), 24 March 2005 (24.03.2005), page 9, line 19 to page 10, line 12; page 11, line 22 to page 12, line 3; page 14, line 18 to page 19, line 12; page 21, lines 17 to 19 & US 2005/0121045 A1 & CA 2538645 A	1-5 6, 7, 9, 10 8								
X Y A	JP 09-140370 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 03 June 1997 (03.06.1997), paragraphs [0021] to [0024] (Family: none)	1-4 6, 7, 9, 10 5, 8								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.										
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family										
Date of the actual completion of the international search 16 April, 2010 (16.04.10)		Date of mailing of the international search report 25 May, 2010 (25.05.10)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer								
Facsimile No.		Telephone No.								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056021

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2007/108878 A2 (R.J. REYNOLDS TOBACCO CO.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims 1, 3 & JP 2009-529872 A & EP 1993388 A & WO 2007/108878 A2	1-3 6, 7, 9, 10 4, 5, 8
X A	JP 2005-527205 A (Phillip Morris Products S.A.), 15 September 2005 (15.09.2005), paragraph [0025]; fig. 9 & US 2003/0188758 A1 & US 2004/0159328 A1 & EP 1494549 A & WO 2003/086112 A1 & CA 2481871 A & BR 309062 A & PL 372100 A & EG 23566 A & UA 78764 C & CN 1655695 A & ZA 200408010 A	1-3 4-10
Y	JP 09-086928 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 31 March 1997 (31.03.1997), example 1 & US 6060420 A	6, 7, 9, 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056021

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the inventions described in the following documents 1 - 4, and does not have a special technical feature. Therefore, two inventions as indicated below are involved in claims.

(Invention 1) the invention in claims 1 - 5

(Invention 2) the invention in claims 6 - 10

(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056021

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Document 1: WO 2005/025342 A1

Document 2: JP 09-140370 A

Document 3: WO 2007/108878 A2

Document 4: JP 2005-527205 A

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J23/745(2006.01)i, A24B15/28(2006.01)i, A24D1/02(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J23/745, A24B15/28, A24D1/02, B01J35/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2005/025342 A1 (ROTHMANS, BENSON & HEDGES INC.) 2005.03.24, 第9頁第19行-第10頁第12行、第11頁第22行-第12頁第3行、 第14頁第18行-第19頁第12行、第21頁第17-19行 & US 2005/0121045 A1 & CA 2538645 A	1-5 6, 7, 9, 10 8
X Y A	JP 09-140370 A (ダイセル化学工業株式会社) 1997.06.03, 段落 【0021】 - 【0024】 (ファミリーなし)	1-4 6, 7, 9, 10 5, 8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.04.2010	国際調査報告の発送日 25.05.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岡田 隆介 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3442

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2007/108878 A2 (R. J. REYNOLDS TOBACCO COMPANY) 2007.09.27, 請求項 1, 3 & JP 2009-529872 A & EP 1993388 A & WO 2007/108878 A2	1-3 6, 7, 9, 10 4, 5, 8
X A	JP 2005-527205 A (フィリップ・モーリス・プロダクツ・ソシエテ・ アノニム) 2005.09.15, 段落【0025】, 図9 & US 2003/0188758 A1 & US 2004/0159328 A1 & EP 1494549 A & WO 2003/086112 A1 & CA 2481871 A & BR 309062 A & PL 372100 A & EG 23566 A & UA 78764 C & CN 1655695 A & ZA 200408010 A	1-3 4-10
Y	JP 09-086928 A (日産自動車株式会社) 1997.03.31, 実施例 1 & US 6060420 A	6, 7, 9, 10

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記文献1-4に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求の範囲には、以下の2の発明が含まれる。

(発明1) 請求項1-5に係る発明

(発明2) 請求項6-10に係る発明

文献1: WO 2005/025342 A1

文献2: JP 09-140370 A

文献3: WO 2007/108878 A2

文献4: JP 2005-527205 A

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。