



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년06월07일
(11) 등록번호 10-0961605
(24) 등록일자 2010년05월27일

(51) Int. Cl.
A24D 3/04 (2006.01) A24D 3/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7016264
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월07일
심사청구일자 2008년02월21일
(85) 번역문제출일자 2004년10월11일
(65) 공개번호 10-2004-0099435
(43) 공개일자 2004년11월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/010646
(87) 국제공개번호 WO 2003/086115
국제공개일자 2003년10월23일
(30) 우선권주장
60/371,729 2002년04월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W01987006104 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
필립모리스 프로덕츠 에스.에이.
스위스, 씨에이취-2000, 네우차텔, 쿠아이 얀레나
우드 3
(72) 발명자
리, 평
미국 버지니아 23832 체스터필드 6267 버딕트 코
트
라줄리, 피루즈
미국 버지니아 23113 미들로디언 1807 길텐보로우
코트
하잘리골, 모하마드
미국 버지니아 23113 미들로디언 5828 스피넬이커
코브 로드
(74) 대리인
김윤배, 이범일

전체 청구항 수 : 총 4 항

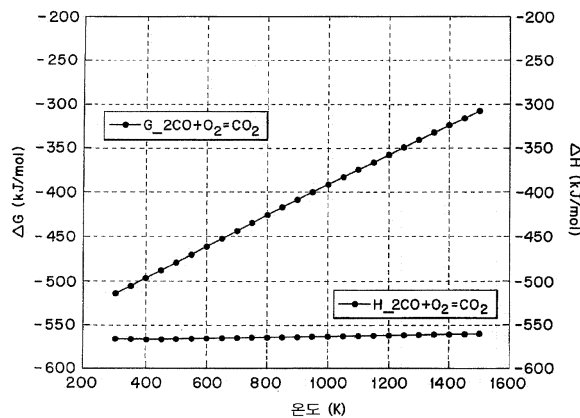
심사관 : 조성호

(54) 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제를 포함하는 절단 충전재 조성물 및 켈런

(57) 요약

일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 산화제로서 및 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매로서 작
용할 수 있는, 절단 충전재 조성물, 켈런, 켈런 제조방법 및 켈런 흡연방법은 제공된다. 본 발명의 조성물, 제품
및 방법은 주류연에서 존재하는 일산화탄소 및/또는 산화질소의 양을 감소시키는 데에 사용될 수 있다. 부분적으
로 환원된 첨가제는 비환원된 Fe₂O₃와 함께, Fe₃O₄, FeO 및/또는 Fe와 같은 다양한 환원된 형태의 혼합물을 생성
하기 위하여, 부분적으로 환원한 Fe₂O₃로 형성될 수 있다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

담배 및 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용할 수 있는 하나 이상의 부분적으로 환원된 첨가제를 포함하는 절단 충전재 조성물로, 여기서 상기 부분적으로 환원된 첨가제는 나노입자의 형태인 것인 절단 충전재 조성물.

청구항 2

담배 및 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용할 수 있는 하나 이상의 부분적으로 환원된 첨가제를 갖는 절단 충전재 조성물을 포함하는 담배 로드를 포함하는 쉘런으로, 여기서 부분적으로 환원된 첨가제는 나노입자의 형태인 쉘런.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 부분적으로 환원된 첨가제는 Fe_2O_3 , CuO , TiO_2 , CeO_2 , Ce_2O_3 , Al_2O_3 , 지르코늄으로 도프된 Y_2O_3 , 팔라듐으로 도프된 Mn_2O_3 및 그것의 혼합물로 구성되는 군에서 선택된 화합물을 부분적으로 환원하여 형성된 것인 쉘런.

청구항 4

쉘런 제조방법으로,

- (i) 환원 기체로 Fe_2O_3 나노입자를 처리하여 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용할 수 있는 하나 이상의 부분적으로 환원된 첨가제를 형성하는 단계, 여기서 상기 부분적으로 환원된 첨가제는 나노입자의 형태이고;
- (ii) 절단 충전재 조성물에 상기 부분적으로 환원된 첨가제를 첨가하는 단계;
- (iii) 쉘런 제조기에 상기 부분적으로 환원된 첨가제를 포함하는 절단 충전재 조성물을 제공하여 담배 로드를 형성하는 단계 및
- (iv) 담배 로드 주위에 종이싸개를 위치하게 하여 쉘런을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

- 청구항 11
삭제
- 청구항 12
삭제
- 청구항 13
삭제
- 청구항 14
삭제
- 청구항 15
삭제
- 청구항 16
삭제
- 청구항 17
삭제
- 청구항 18
삭제
- 청구항 19
삭제
- 청구항 20
삭제
- 청구항 21
삭제
- 청구항 22
삭제
- 청구항 23
삭제
- 청구항 24
삭제
- 청구항 25
삭제
- 청구항 26
삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 흡연 중에 쉐련의 주류연에서 일산화탄소 및/또는 산화질소의 양을 낮게 하는 것에 관한 것이다. 더욱 특이적으로는, 본 발명은 절단 충전재(cut filter) 조성물, 쉐련, 쉐련 제조방법 및 흡연방법에 관한 것이고, 상기는 나노입자의 형태에서, 부분적으로 환원된 첨가제의 용도를 포함하고, 상기는 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환(conversion)을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용한다.

배경기술

[0002] 흡연 중에 쉐련의 주류연에서 일산화탄소 및/또는 산화질소의 양을 낮게 하는 다양한 방법은 제안되어 있다. 예를 들어, 영국 특허 제 863,287호는 담배 제품의 흡연 중 불완전한 연소 생성물을 제거하거나 또는 변형되는 것과 같은, 담배 제품의 제조 이전에 담배를 처리하는 방법을 개시한다. 이것은 담배에 산화칼슘 또는 산화칼슘 전구체를 첨가하는 것으로 이루어진다고 말하여진다. 산화철 또한 담배에 대한 첨가제로서 언급된다.

[0003] 일반적으로 필터 선단(tip)에서 흡수제(adsorbent)를 포함하는 쉐련은 일산화탄소의 물리적으로 흡수되는 일부에 대하여 제시되고 있지만, 이러한 방법은 일반적으로 충분히 효율적이지 않다. 흡연 중 형성된 부생성물을 제거하기 위한 쉐련 필터는 미국 재발행 특허 제 RE 31,700호에서 개시되고, 여기서 쉐련 필터는 임의로 산화철과 같은 무기질성 기공성 흡수제를 가진, 건조하고 활성인 녹조류를 포함한다. 시안화수소 및 황화수소와 같은 기체성 부생성물을 제거하기 위한 다른 필터 재료 및 필터는 영국 특허 제 973,854호에 기재되어 있다. 이들 필터 재료 및 필터는 철 및 아연의 미세하게 분열된 옥사이드로 함침된, 기체-흡수 재료의 흡수제 과립을 함유한다. 또 다른 예에서, 둘 이상의 고도로 분산된 금속 산화물 또는 금속 산수화물의 직접적인 혼합물을 포함하는, 담배 제품의 흡연을 위한 첨가제 및 그들의 필터 성분은 미국 특허 제 4,193,412호에 기재되어 있다. 이러한 첨가제는 담배 연기에서 독성 물질에 대한 공동으로 상승된 흡수 용적을 갖는다고 알려졌다. 영국 특허 제 685,822호는 담배 연기에서 일산화탄소를 탄소산 기체로 산화시키는 것으로 알려진 필터 시약을 기재한다. 이 필터 시약은 예를 들어, 이산화망간 및 산화구리, 소화(slaked)된 석회를 함유한다. 적은 양의 산화제이철의 첨가는 생성물의 효율을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

[0004] 필터에 산화제 또는 촉매의 첨가는 흡연자에게 도달하는 일산화탄소의 농도를 감소시키기 위한 전략으로서 기재되고 있다. 통상적인 촉매를 사용하는, 이러한 접근의 불이익은 일산화탄소의 상당한 감소에 도달하기 위하여 필터로 혼입될 필요가 종종 있는 산화제(oxidant)의 많은 양을 포함한다. 더구나, 이중성의 반응의 비효과성이 고려된다면, 요구되는 산화제의 양은 더욱 많아질 것이다. 예를 들어, 미국특허 제 4,317,460호는 일산화탄소를 이산화탄소로의 낮은 온도 산화를 위한 흡연 생성물 필터에서 사용하기 위해 지지(support)된 촉매를 개시한다. 이러한 촉매는 미세기공성 지지체에서, 예를 들어 다른 촉매 재료와 함께, 주석 또는 주석 화합물의 혼합물을 포함한다. 흡연 제품을 위한 또 다른 필터는 스위스 특허 제 609, 217호에 기재되었고, 여기서 상기 필터는 복합된 철(예를 들어, 헤모글로빈 또는 클로로크루오린), 임의로 일산화탄소를 고정하거나 또는 이산화탄소로 변화시킬 수 있는 금속 또는 금속 염 또는 산화물을 함유하는 테트라피롤 색소를 함유한다. 또 다른 예에서, 영국 특허 제 1,104,993호는 흡수성 과립 및 열가소성 수지로 만들어진 담배 필터에 관한 것이다. 활성화된 탄소가 흡수성 과립을 위한 바람직한 재료인 반면에, 산화철과 같은 금속 산화물이 활성화된 탄소에 대신에 또는 첨가되어 사용될 수 있다. 하지만, 이러한 촉매는 흡연의 일반적인 조건하에서 촉매가 흡연 중 및/또는 열에 의해 형성된 다양한 부생성물에 의해 빨리 비활성화되기 때문에 단점으로 불리해진다. 게다가, 이러한 국부적인 촉매 활성을 결과로서, 이러한 필터는 종종 흡연 중 수용불가능한 온도로 가열된다.

- [0005] 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매는 예를 들어, 미국특허 제 4,956,330호 및 제 5,258,330호에서 기재되었다. 이산화탄소로의 일산화탄소 및 산소의 산화 반응을 위한 촉매 조성물은 예를 들어, 미국특허 제 4,956,330호에서 기재된다. 게다가, 미국특허 제 5,050,621호는 일산화탄소를 이산화탄소로의 산화를 위한 재료를 함유하는 촉매 유닛을 가진 흡연 제품을 개시한다. 촉매 재료는 산화구리 및/또는 이산화망간일 수 있다. 촉매를 만드는 방법은 영국 특허 제 1,315,374호에서 개시된다. 최종적으로 미국 특허 제 5,258,340호는 일산화탄소를 이산화탄소로의 산화를 위한 혼합된 전이금속 산화물 촉매를 개시한다. 이 촉매는 흡연 제품으로 혼입하기에 유용하다고 알려져 있다.
- [0006] 산화철과 같은, 금속 산화물은 또한 다양한 목적으로 퀴련으로 혼입되고 있다. 예를 들어, WO 87/06104에서, 담배로의 산화아연 또는 산화제이철의 적은 양의 첨가는 질소-탄소 화합물과 같은, 특정 부생성물의 생성을 제한하거나 감소하기 위한 목적뿐만 아니라 퀴련에 관련된 퀴린 "뿔뿔"을 제거하기 위하여 개시된다. 산화철은 연소 조건하에서 미립자 형태에서 미소한 양으로 존재하는 산화제이철 또는 산화아연이 철로 환원되는 것과 같이, 미립자 형태에서 제공된다. 철은 수소 및 산소로 수증기를 분리하기 위해 요구되고, 산소 및 탄소보다는 수소를 가진 질소의 우선적인 연소를 야기하고, 그것으로 인하여 우선적으로 질소-탄소 화합물보다 암모니아를 형성한다.
- [0007] 또 다른 예에서, 미국특허 제 3,807,416호는 재구성된 담배 및 산화아연 분말을 포함하는 흡연 재료를 기재한다. 추가로, 미국 특허 제 3,720,214호는 담배 및 본질적으로 미세하게 분화된 산화아연으로 이루어진 촉매제를 포함하는 흡연 제품 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 흡연 중 다중고리성 방향족 화합물의 양에서의 감소를 야기하는 것으로 기재되고 있다. 일산화탄소의 농도를 감소시키기 위한 또 다른 접근은 WO 00/40104호에서 기재되고, 여기서 황토(loess) 및 임의로 첨가제로서 산화철 화합물을 가진 담배를 화합시키는 것을 개시한다. 황토뿐만 아니라 산화철 첨가제에서의 구성원의 산화물 화합물은 일산화탄소의 농도를 감소시키는 것으로 알려져 있다.
- [0008] 더구나, 산화철 또한 다양한 다른 목적을 위해, 담배 제품으로의 혼입을 위해 제안되고 있다. 예를 들어, 산화철은 미립자 무기질 필터(예를 들어, 미국 특허 제 4,197,861호; 제 4,195,645호; 및 3,931,824호)로서, 착색제(예를 들어, 미국 특허 제 4,119,104호)로서 그리고 분말 형태에서 연소 조절제(예를 들어, 미국 특허 제 4,109,663호)로서 기재되어 있다. 게다가, 여러 특허는 맛, 색깔 및/또는 형태를 향상시키기 위하여 분말화된 산화철을 가진 필터 재료를 처리하는 것을 개시한다(예를 들어, 미국 특허 제 6,095,152호; 제 5,598,868호; 제 5,129,408호; 제 5,105,836호 및 제 5,101,839호). CN 1312038은 흥분제 및 흡연의 비정상적인 냄새를 감소시키기 위한 그리고 흡연의 특정 구성요소를 감소시키기 위한 첨가제로서 철 및 산화철(FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 및 아철 산염을 포함하는)을 포함하는 퀴련을 개시한다. 하지만, FeO 또는 Fe_2O_3 과 같은, 금속 산화물을 혼입하는 퀴련을 만들기 위한 이전의 시도는 주류연에서 일산화탄소의 효과적인 감소를 유도하지는 않는다.
- [0009] 오늘날까지의 개발에도 불구하고, 흡연 중 퀴련의 주류연에서 일산화탄소 및/또는 산화질소의 양을 낮게 하기 위한 향상된 그리고 더욱 효과적인 방법 및 조성물에 관심이 있다. 바람직하게는, 이러한 방법 및 조성물은 값비싼 또는 시간 소모적인 제조 및/또는 공정 단계를 포함하지 않아야 한다. 더욱 바람직하게는, 퀴련의 필터 영역에서만뿐만 아니라, 흡연 중 퀴련의 전체 길이에 따라서도 일산화탄소 및/또는 산화질소를 산화하거나 또는 축진할 수 있다.

발명의 상세한 설명

- [0010] **요약**
- [0011] 본 발명은 절단 충전제 조성물, 퀴련, 퀴련 제조방법 및 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 산화제로서 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용할 수 있는 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제의 용도를 포함하는 퀴련의 흡연 방법을 제공한다.
- [0012] 하나의 구현예에서, 본 발명은 담배 및 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매로서 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용할 수 있는 하나 이상의 부분적으로 환원된 첨가제를 포함하는 절단 충전제 조성물에 관한 것이다. 부분적으로 환원된 첨가제는 나노입자의 형태이다.
- [0013] 또 다른 구현예에서, 본 발명은 담배 및 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매로서 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용할 수 있는 하나 이상의 부분적으로 환원된 첨가제를 가진 절단 충전제 조성물을 포함하는 담배 로드(rod)를 포함하는 퀴련에 관한 것이다. 부분적으로 환원된 첨가제는 나노입자의 형

태이다. 상기 켈런은 바람직하게는 켈런 당 부분적으로 환원된 첨가제 약 5mg 내지 켈런 당 부분적으로 환원된 첨가제 약 100mg를 갖거나, 또는 상기 켈런은 더욱 바람직하게는 켈런 당 부분적으로 환원된 첨가제 약 40mg 내지 켈런 당 부분적으로 환원된 첨가제 약 50mg를 가질 것이다.

[0014] 또 다른 구현예에서, 본 발명은 켈런 제조방법에 관한 것이고, 하기의 단계:

[0015] (i) 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매로서 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용할 수 있는 하나 이상의 부분적으로 환원된 첨가제를 형성하기 위하여, 환원된 기체와 Fe₂O₃ 나노입자를 처리하는 단계, 여기서 부분적으로 환원된 첨가제는 나노입자의 형태이고;

[0016] (ii) 절단 충전제 조성물에 부분적으로 환원된 첨가제를 첨가하는 단계;

[0017] (iii) 담배 로드를 형성하기 위하여 켈런 제조장치에 부분적으로 환원된 첨가제를 포함하는 절단 충전제 조성물을 제공하는 단계; 및

[0018] (iv) 켈런을 형성하기 위하여 담배 로드 주위에 종이 싸개(wrapper)를 위치시키는 단계를 포함한다.

[0019] 본 발명의 추가의 또 다른 구현예에서, 본 발명은 흡연하기 위하여 켈런에 불을 붙이는 것 및 켈런을 통해 연기를 흡입하는 것을 포함하는 켈런의 흡연방법에 관한 것이고, 여기서 상기 켈런은 담배 및 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매로서 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용할 수 있는 하나 이상의 부분적으로 환원된 첨가제를 가진 절단 충전제 조성물을 포함하는 담배 로드를 포함한다. 부분적으로 환원된 첨가제는 나노입자의 형태이다.

[0020] 바람직하게는, 본 발명의 다양한 구현예에서 사용된 부분적으로 환원된 첨가제는 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매 모두로서 작용할 수 있다. 부분적으로 환원된 첨가제는 금속 산화물, 도프된(doped) 금속 산화물 및 그것의 혼합물로부터 선택된, 부분적으로 환원된 화합물로 형성될 수 있다. 예를 들어, 부분적으로 환원된 화합물은 지르코늄으로 도프된 Fe₂O₃, CuO, TiO₂, CeO₂, Ce₂O₃, Al₂O₃, Y₂O₃, 팔라듐으로 도프된 Mn₂O₃ 및 그것의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 부분적으로 환원된 첨가제는 부분적으로 환원된 첨가제를 형성하는 환원하는 기체로 처리되고 있는 Fe₂O₃ 나노입자를 포함한다. 이러한 경우에, Fe₂O₃는 추가적으로 Fe₃O₄, FeO 또는 추가로 Fe로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 종(species)을 형성하기 위하여 절단 충전제 또는 켈런의 흡연 중에 인 시츄(in situ) 환원될 수 있다.

[0021] 구현예에서, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 일산화탄소를 이산화탄소로의 50%이상 및/또는 산화질소를 질소로의 50%이상을 변환시키기에 효과적인 양으로 또는 일산화탄소를 이산화탄소로의 80%이상 및/또는 산화질소를 질소로의 80%이상을 변환시키기에 효과적인 양으로 존재한다.

[0022] 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 바람직하게는 약 500 nm미만의, 더욱 바람직하게는 약 100 nm미만의, 더욱 더 바람직하게는 약 50 nm미만의, 그리고 가장 바람직하게는 약 5 nm미만의 평균 입자 크기를 가진다. 바람직하게는, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 약 20m²/g로부터 약 400m²/g까지의, 또는 더욱 바람직하게는 약 200m²/g 내지 약 300m²/g까지의 표면을 가진다.

실시예

[0047] 상세한 설명

[0048] 본 발명을 통해서, 주류연에서 일산화탄소 및 산화질소의 양은 감소될 수 있고, 그것으로 인하여 흡연자에게 도달하는 또는 간접 흡연 연기로 주어지는 일산화탄소 및/또는 산화질소의 양을 감소시킬 수 있다. 특히 본 발명은 절단 충전제 조성물, 켈런, 켈런 제조방법, 켈런 흡연방법을 제공하고, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제의 사용을 포함하고, 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매를 형성하기 위해 부분적으로 환원된다. 바람직하게는, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 하기 반응을 촉매한다:

[0049] $2CO + 2NO \rightleftharpoons 2CO_2 + N_2$

[0050] 바람직하게는, 부분적으로 환원된 첨가제는 부분적으로 환원된 첨가제를 형성하기 위해 환원된 기체로 처리되고

있는 Fe₂O₃ 나노입자를 포함하고, 전형적으로 비환원된 Fe₂O₃와 함께, Fe₃O₄, FeO 및/또는 Fe의 혼합물을 포함한다. 이러한 경우에는, Fe₂O₃는 추가적으로 Fe₃O₄, FeO 및/또는 Fe로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 환원된 종을 형성하기 위하여 절단 충전제 또는 켈런의 흡연 중 인 시츄 환원될 수 있다.

- [0051] "주류연"이라는 용어는 담배 로드를 통과하고 필터 말단을 통해 방출되는 기체의 혼합물, 즉 켈런의 흡연 중에 켈런의 입쪽 말단으로부터 방출되거나 또는 흡입된 연기의 양으로 간주한다. 주류연은 불붙는 영역뿐만 아니라 켈런 종이 싸개 모두를 통해서 흡입되는 연기를 함유한다.
- [0052] 흡연 중에 형성된 일산화탄소의 총량은 세 가지의 주요 원인의 조합으로 이루어진다: 열적 분해(약 30%), 연소(약 36%) 및 탄화된 담배를 가진 이산화탄소의 감소(23%이상). 열적 분해로부터 일산화탄소의 형성은 약 180°C의 온도에서 개시하고, 약 1050°C에서 종료하고, 화학 반응속도에 의해 크게 조절된다. 연소 중 일산화탄소 및 이산화탄소의 형성은 표면(k_a) 및 표면 반응(k_b)에 대한 산소의 발산에 의해 크게 조절된다. 250°C에서, k_a 및 k_b는 거의 동일하다. 400°C에서 반응은 분산이 조절되기 시작한다. 최종적으로, 탄화된 담배 및 숯으로의 이산화탄소의 환원은 390°C 주위 및 그 이상의 온도에서 발생한다.
- [0053] 일산화탄소보다 더 적은 양으로 생산되는, 산화질소는 또한 유사한 열적 분해, 연소 및 환원 반응으로 생성된다.
- [0054] 담배 구성원 이외에도, 온도 및 산소 농도는 일산화탄소 및 이산화탄소의 형성 및 반응에 영향을 주는 두 개의 가장 중요한 인자이다. 이론에 구속되지 않고, 부분적으로 환원된 나노분자 첨가제는 흡연 중에 켈런의 다른 영역에서 발생하는 다양한 반응을 표적화할 수 있다고 믿어진다. 흡연 중, 켈런에는 세 가지 구별되는 영역이 있다: 연소 지역, 열분해/중류 지역 및 응축/여과 지역. 첫 번째, "연소 지역"은 켈런의 불붙는 말단에서 일반적으로, 켈런의 흡연 중 생성된 켈런의 태우는 지역이다. 연소 지역에서의 온도는 약 700°C로부터 약 950°C까지의 범위이고, 가열 속도는 500°C/초만큼 빨리 상승할 수 있다. 산소의 농도는 일산화탄소, 이산화탄소, 수증기 및 다양한 유기체를 생산하기 위해 담배의 연소시 소모되므로, 이 지역에서는 낮다. 이 반응은 고도의 발열성이고, 여기서 생성된 열은 열분해/중류 지역으로 기체에 의해 운반된다. 고온과 결합된 낮은 산소 농도는 탄화된 담배에 의해 일산화탄소로 이산화탄소의 환원을 이끈다. 이 영역에서, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가물은 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환하기 위한 산화제로서 작용한다. 산화제로서, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 산소의 부재 하에서 일산화탄소를 산화한다. 상기 산화 반응은 약 150°C에서 시작하고, 약 460°C보다 더 높은 온도에서 최대 활성에 도달한다.
- [0055] "열분해 영역"은 연소 영역 뒤의 영역이고, 온도는 약 200°C로부터 약 600°C까지 범위이다. 이것은 대부분의 일산화탄소가 생성되는 영역이다. 이 영역에서 주요 반응은 연소 영역에서 생성된 열을 사용하여 일산화탄소, 이산화탄소, 연기 구성성분 및 숯을 생산하는 담배의 열분해(즉, 열적 감성)이다. 이 지역에는 일부 산소가 존재하고, 그러므로 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제가 일산화탄소를 이산화탄소로의 산화에 대한 촉매로서 작용할 수 있다. 촉매로서, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 이산화탄소를 생산하기 위하여 산소에 의한 일산화탄소의 산화를 촉매한다. 촉매 반응은 150°C에서 시작하고, 약 300°C에 최대 활성에 도달한다. 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 바람직하게는 촉매로서 사용된 후 그것의 산화제 용량을 유지하여, 연소 영역에서의 산화제로서도 기능할 수 있다.
- [0056] 세 번째로, 응축/여과 지역이 있고, 온도는 주위온도에서부터 약 150°C까지의 범위이다. 주요 공정은 연기 구성성분의 응축/여과이다. 일산화탄소, 이산화탄소, 산화질소 및/또는 질소의 일정 양은 켈런으로부터 분산되고, 일부 산소는 켈런으로 분산된다. 하지만, 일반적으로 산소 수준은 대기 수준으로 회복되지 않는다.
- [0057] 상기한 바와 같이, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 기능을 할 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용할 수 있다.
- [0058] "나노입자"는 입자가 마이크론 미만의 평균 입자 크기를 갖는 것을 의미한다. 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 바람직하게는 약 500nm 미만, 더욱 바람직하게는 약 100nm 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 50nm 미만 그리고 가장 바람직하게는 약 5nm 미만의 평균 입자 크기를 가진다. 상기 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 바람직하게는 약 20m²/g에서부터 약 400m²/g까지의, 또는 더욱 바람직하게는 약 200m²/g에서부터 약 300m²/g까지의 표면 영역을 가진다.

[0059] 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제를 만들기 위해 사용되는 나노입자는 적합한 기술을 사용하여 만들어질 수 있거나 또는 상업적인 공급자로부터 구입할 수 있다. 바람직하게는, 적절한 부분적으로 환원된 첨가제의 선택은 저장 조건 중 황성의 보존 및 안정성, 낮은 가격 및 공급의 풍부성과 같은 인자를 고려할 것이다. 바람직하게는, 부분적으로 환원된 첨가제는 온화한 재료일 것이다. 예를 들어, MACH I, Inc., King of Prussia, PA는 NONOCAT®

Superfine Iron Oxide(SFIO) 및 NANOCAT®

magnetic Iron Oxide의 상품명의 가진 Fe₂O₃ 나노입자를 판매한다. NONOCAT®

Superfine Iron Oxide(SFIO)는 약 3nm의 입자 크기, 약 250m²/g의 특이 표면 영역 및 약 0.05g/ml의 벌크 밀도를 가진, 자유 흐름의 분말의 형태에서 무정형 산화제이철이다. NONOCAT®

Superfine Iron Oxide(SFIO)는 증기-상 공정으로 합성되고, 불순물이 없게 하여 통상적인 촉매에 존재할 수 있고, 음식, 약 및 화장품에 사용하기에 적합할 수 있다. NANOCAT®

Magnetic Iron Oxide는 약 25nm의 입자크기 및 약 40m²/g의 표면 영역을 가진 자유흐름의 분말이다.

[0060] 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 바람직하게는 화합물이 환원되는 환경에 놓여져서 생산되어, 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용할 수 있는 하나 이상의 화합물을 형성한다. 예를 들어, 개시 화합물은 부분적으로 환원된 혼합물을 형성하기에 충분한 시간, 온도 및/또는 압력 조건하에서, CO, H₂ 또는 CH₄와 같은 환원 기체에 놓이게 될 수 있다. 예를 들어, Fe₂O₃ 나노입자는 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제를 형성하기 위해 부분적으로 환원될 수 있고, 전형적으로 환원되지 않은 Fe₂O₃과 함께, Fe₃O₄, FeO 및/또는 Fe의 혼합물을 포함한다. Fe₂O₃ 부분적으로 환원된 나노입자는 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제를 얻기 위하여, 적합한 환원하는 환경, 즉 환원 기체 또는 환원 시약에서 처리될 수 있다. 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 또한 절단 충전제 또는 켈런의 흡연 중에 인 시츄(in situ), 특히 켈런의 흡연 중에 형성되는 일산화탄소 또는 산화질소의 반응에서 추가 환원될 수 있다.

[0061] 무정형 상, 상승 작용, 및 나노 스케일에서의 크기 효과는 일산화탄소 또는 산화질소 촉매의 수행능력을 향상시킬 수 있는 세 가지 인자이다. 일부의 나노입자는 또한 무정형 상을 갖추고 있다. 석영 흐름 튜브 반응기(길이: 50 cm, I.D: 0.9 cm)를 사용하는 NANOCAT®

Superfine Fe₂O₃의 구조에서의 실험은 디지털 흐름 측정기 및 다중-기체 분석기에 부착하였다. 실험의 설비의 개략적인 도식은 도 16에서 나타낸다. Fe₂O₃의 알려진 양이 살포된 한 조각의 석영 울(wool)은 흐름 튜브의 중간에 위치되고, 다른 두 개의 깨끗한 조각의 석영 울에 끼워졌다. 그 다음, 석영 흐름 튜브는 온도 프로그래머로 조절된 썸크래프트(Thermcraft)화로 내부에 위치되었다. 샘플 온도는 살포된 석영 울로 삽입된 Omega K-type 열전쌍으로 관측되었다. 또 다른 열전쌍은 화로의 중간, 흐름 튜브의 외부에 위치되어 화로 온도를 관측하고 기록하였다. 온도 데이터는 Labview 기저 프로그램으로 기록되었다. 흡입 기체는 Hastings 디지털 흐름 측정기로 조절되었다. 기체는 흐름 튜브에 들어가기 전에 혼합되었다. 발산하는 기체는 NLT2000 다중-기체 분석기(CO 및 CO₂를 위한 비-분산 인접 infrared 탐지기, O₂에 대한 상자성 탐지기) 또는 샘플링 모세관을 통과하는 Blazer Thermal Star 4극자 질량 분광계 중 하나로 분석되었다. 질량 분광기가 관측기로 사용되는 경우에, CO(m/e=28)로의 CO₂(m/e=44)의 분열로부터 15% 기여가 설명되고 있다.

[0062] NANOCAT®

Superfine Fe₂O₃(3nm의 입자크기를 가진)은 Mach I Inc.로부터 구입하였다. 샘플은 추가의 처리없이 사용되었다. CO(3.95%), 및 O₂(21.0%) 가스, 헬륨으로 균형된 모두는 증명된 분석을 가진 BOC Gases로부터 구입하였다. HRTEM(High Resolution Transmission Electron Microscopy)의 경우에, 샘플은 가볍게 파쇄되고 메탄올에 현탁되었다. 생성된 현탁액은 레이스웬(lacey) 탄소 배관망(grid)에 적용되고, 증발시켰다. 샘플은 200 KV에서 작용하는 방출 전도 전자 현미경이 합쳐진 Philips-FEI Technai로 검사되었다. 화상(image)는 Gatan slow scan camera(GIF)로 디지털로 기록되었다. EDS 스펙트럼은 thin window EDAX 분광기로 수집되었다.

[0063] NANOCAT®

Superfine Fe₂O₃는 갈색이고 0.05 g/cm³만의 벌크 밀도를 가진 자유 흐름의 분말이다. NANOCAT®

Superfine Fe₂O₃의 분말 X-Ray 회절 패턴은 넓고 독특한 반향을 나타내고, 상기 재료가 무정형 또는 해상화하기에는 이 방법에서는 너무 작은 입자 크기 중 하나이다. 한편, HRTEM은 입자 크기와 관계없이 원자의 격자를 해상화할 수 있고, 직접적으로 격자를 해상화하기 위하여 여기서 사용하였다. HRTEM 분석은 NANOCAT®

Superfine Fe₂O₃가 다른 알갱이(grain) 크기의 두 개 이상의 분리된 상으로 이루어졌다는 것을 나타낸다. 입자의 대다수를 구성하는, 알갱이의 한 개체군은 3 내지 5 nm의 직경을 가졌다. 다른 크기의 파편은 최고 24nm의 직경을 가진 더 큰 입자로 구성되었다. NANOCAT®

Superfine Fe₂O₃ 나노입자의 HTEM 형상은 결정형 및 무정형의 도메인 모두를 보여준다. 더 큰-결합된 개체군의 고해상 격자 형상은 그것들이 마그헤마이트(Fe₂O₃)의 구조를 가진 결정형인 것을 나타냈다. 더 작은 입자의 HRTEM 형상은 유리같은(무정형의) 구조 및 결정형 입자의 혼합을 제안했다. 아마도, 이들 결정형 상은 3가의 철 상 FeOOH 및/또는 Fe(OH)₃이었다. NANOCAT®

Fe₂O₃의 무정형 구성요소는 또한 그것의 고도의 촉매 활성화에 기여한다.

[0064]

나노 크기의 재료 중에서, 산화철과 같은, O₂의 존재하에서 CO 또는 NO 촉매로서 및 O₂의 부재하에서 CO의 직접적인 산화를 위한 CO 산화제로서 이중 기능을 갖는, 전이 금속 산화물은 특히 바람직하다. 산화제로서 사용될 수도 있는 촉매는 특히 연소하는 킬런과 같은, 특정 응용에 유용하고, O₂는 최소량이고 촉매의 재사용성이 요구되지 않는다. 예를 들면, Mach I, Inc.로부터 제조된 NANOCAT®

Superfine Fe₂O₃는 CO 산화의 촉매 및 산화제이다.

[0065]

부분적으로 환원된 나노입자 첨가제를 선택하는 데에 있어서, 다양한 열역학적인 고려는 산화 및/또는 촉매가, 당업자에게 분명한 바와 같이, 효율적으로 발생할 것이라는 것을 참작할 수 있다. 예를 들어, 도 1은 일산화탄소를 이산화탄소로의 산화에 대한 깁스 자유에너지 및 엔탈피 온도 의존도의 열역학적인 분석을 나타낸다. 도 2는 일산화탄소를 형성하기 위한 탄소와의 이산화탄소 전환의 퍼센트의 온도 의존도를 나타낸다.

[0066]

바람직한 구현예에서, 적어도 부분적으로 환원된 금속 산화물 나노입자가 사용된다. 나노입자 형태에 적합한 금속 산화물은 사용될 수 있다. 임의로, 하나 이상의 금속 산화물은 또한 혼합물로서 또는 조합하여 사용될 수 있고, 여기서, 금속산화물은 다른 화학적 물체 또는 동일한 금속 산화물의 다른 형태이다.

[0067]

바람직한 적어도 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 Fe₂O₃, CuO, TiO₂, CeO₂, Ce₂O₃ 또는 Al₂O₃과 같은 금속 산화물 또는 지르코늄으로 도핑된 Y₂O₃, 팔라듐으로 도핑된 Mn₂O₃와 같이 도핑된 금속 산화물을 포함한다. 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제의 혼합물은 또한 사용될 수 있다. 특히, 적어도 부분적으로 환원된 Fe₂O₃는 그것이 반응 후 FeO 또는 Fe로 환원될 수 있기 때문에 바람직하다. 추가로, 적어도 부분적으로 환원된 Fe₂O₃가 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제로서 사용되는 경우에, 환경적으로 위험 재료로 전환되지 않을 것이다. 더구나, 환원된 Fe₂O₃ 나노입자는 경제적이고 쉽게 이용가능하므로, 귀금속의 사용도 피할 수 있다. 특히, 상기와 같은, NANOCAT®

Superfine Iron Oxide(SFIO) 및 NANOCAT®

Magnetic Iron Oxide의 부분적으로 환원된 형태는 바람직한 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제이다.

[0068]

NANOCAT®

Superfine Fe₂O₃는 O₂의 이용가능성에 의존하여, CO 산화를 위한 산화제 또는 촉매로서 사용될 수 있다. 도 3은 약 3nm의 평균 입자 크기를 가진 Fe₂O₃ 나노입자(MACH I, Inc., King of Prussia, PA로부터의 NANOCAT®

Superfine Iron Oxide(SFIO)) 대 약 5 μ m의 평균 입자 크기를 가진 Fe₂O₃분말(Aldrich Chemical Company로부터의) 사이의 대조를 보여준다. Fe₂O₃ 나노입자는 약 5 μ m의 평균 입자 크기를 가진 Fe₂O₃보다 일산화탄소를 이산화탄소로의 훨씬 더 높은 전환 퍼센트를 보여준다. 도 3에서 나타낸 바와 같이, NANOCAT®

Fe₂O₃ 50mg은 1000ml/분에서 3.4% CO 및 20.6% O₂의 비활성 기체 혼합물에서 400°C에서 CO₂에 대한 98% CO보다 더 촉매화할 수 있다. 동일한 조건에서, 5 μ m의 입자크기를 가진 α -Fe₂O₃ 분말의 동일한 양은 O₂에 대한 약 10% CO만을 촉매화할 수 있다. 그것에 더하여, NANOCAT®

Fe₂O₃을 위한 초기 꺼짐(light off) 온도는 α -Fe₂O₃ 분말의 것보다 낮은 100°C 이상이다. 비-나노입자를 넘은 나노입자의 인상적인 향상에 대한 이유는 두 가지이다. 첫째, 나노입자의 BET 표면 영역이 훨씬 더 높다(250m²/g 대 3.2m²/g). 둘째, 나노입자 표면에는 더욱 배위 불포화된 부위가 있다. 이들은 촉매적으로 활성 부위이다. 그러므로, 화학 조성물을 변화하는 것 없이도, 촉매의 수행능력은 나노-스케일로 촉매의 크기를 감소시키는 것으로 증가시킬 수 있다.

[0069] 부분적으로 환원된 Fe₂O₃ 나노입자는 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 그리고/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매 및 산화제 모두로서 작용할 수 있다. 도 4A에서 개략적으로 나타낸 바와 같이, Fe₂O₃ 나노입자는 열분해 지역에서 촉매로서 작용하고, 연소 구역에서 산화제로서 작용한다. 도 4B는 불붙은 켈런에서 다양한 온도 구역을 나타낸다. 산화제/촉매 이중 기능 및 반응 온도 범위는 흡연 중 일산화탄소 및/또는 산화질소의 환원에 유용한 부분적으로 환원된 Fe₂O₃ 나노입자를 만든다. 또한, 켈런의 흡연 중, Fe₂O₃ 나노입자는 초기에 촉매(즉, 열분해 영역에서)로서, 그 다음은 산화제(즉 연소 영역에서)로서 사용될 수 있다.

[0070] 다양한 촉매의 추가 열역학적인 그리고 동력학적인 연구에 대한 다양한 실험은 석영 흐름 튜브 반응기를 사용하여 실시되었다. 이들 반응을 지배하는 동력학적인 일반식은 하기와 같다:

[0071]
$$\ln(1-x) = -A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot (s \cdot l/F)$$

[0072] 여기서, 변수는 하기와 같이 정의된다:

[0073] x = 이산화탄소로 변환된 일산화탄소의 퍼센트

[0074]
$$A_0 = \text{선-지수 인자, } 5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

[0075]
$$R = \text{가스 상수, } 1.987 \times 10^{-3} \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

[0076]
$$E_a = \text{활성화 에너지, } 14.5 \text{ kcal/mol}$$

[0077]
$$s = \text{흐름 튜브의 단면적, } 0.622 \text{ cm}^2$$

[0078]
$$l = \text{촉매의 길이, } 1.5 \text{ cm}$$

[0079]
$$F = \text{유속, cm}^3/\text{s} \text{에서.}$$

[0080] 이러한 연구를 수행하기에 적합한, 석영 흐름 튜브 반응기의 구성도는 도 5에서 나타내었다. 헬륨, 산소/헬륨 및/또는 일산화탄소/헬륨 혼합물은 반응의 한 쪽 말단에 도입될 수 있다. Fe₂O₃ 나노입자로 살포된 석영 울은 반응기 안에 위치된다. 생성물은 두 번째 말단에서 빠져나가고, Quadrupole Mass Spectrometer ("QMS")에 모세관 및 배기 가스를 포함한다. 그러므로, 생성물의 상대적인 양은 다양한 반응 조건에 대하여 결정될 수 있다.

[0081] 도 6은 시험을 위한 온도 대 QMS 강도의 그래프이고, Fe₂O₃ 나노입자는 이산화탄소를 생산하기 위한 산소와 일산화탄소의 반응을 위한 촉매로서 사용된다. 이 시험에서, Fe₂O₃ 나노입자 약 82mg은 석영 흐름 튜브 반응기에 적재된다. 일산화탄소는 약 270ml/분의 유속에서 4% 농도의 헬륨에서 제공되고, 산소는 약 270ml/분의 유속에서 21% 농도의 헬륨에서 제공된다. 가열 속도는 약 12.1 K/분이다. 이 그래프에서 나타낸 바와 같이, Fe₂O₃ 나노입자는 대략 225°C 이상의 온도에서 이산화탄소로 일산화탄소를 전환하는 데에서 효과적이다.

[0082] 도 7은 시험을 위한 시간 대 QMS 강도의 그래프이고, Fe₂O₃ 나노입자는 이산화탄소 및 FeO를 생산하기 위한 일산

화탄소와 Fe₂O₃의 반응을 위한 산화제로서 사용된다. 이 시험에서, Fe₂O₃ 나노입자 약 82mg은 석영 흐름 튜브 반응기에 적재된다. 일산화탄소는 약 270ml/분의 유속에서 4% 농도의 헬륨에서 제공되고, 가열 속도는 460℃의 최대 온도까지 약 12.1 K/분이다. 도 6 및 7에서 나타낸 데이터로 제안된 바와 같이, Fe₂O₃ 나노입자는 켈런의 흡연 중의 것들과 유사한 조건하에서 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환에서 효과적이다.

[0083] 도 8A 및 8B는 촉매로서 Fe₂O₃와 일산화탄소 및 이산화탄소의 반응 차수를 보여주는 그래프이다. CO의 반응 차수는 244℃에서 등온적으로 측정되었다. 이 온도에서, CO₂로의 CO의 전환율은 약 50%이다. 400ml/분의 총 유속으로, 흡입구 O₂는 11%에서 일정하게 유지되는 반면에, 흡입구 CO 농도는 0.5로부터 2.0%까지로 다양했다. 흡입구에서 상응하는 CO₂ 농도는 기록되었고, 데이터는 도 8A에서 나타내었다. 발산하는 CO₂ 농도 및 흡입구 CO 농도 사이의 선형 관계는 NANOCAT[®]

에서 CO의 촉매성 산화가 CO의 1차인 것을 나타낸다.

[0084] O₂의 반응 차수는 유사한 경향에서 측정되었다. 요구된 반응의 열역학으로, O₂ 농도가 CO 흡입구 농도의 1/2보다 낮지 않다는 것을 확실하게 하도록 주의를 기울였다. 목적은 불충분한 O₂때문에 NANOCAT[®]

에 의한 CO의 직접적인 산화를 방해하는 것이었다. 도 8B에서 나타낸 바와 같이, O₂ 농도의 증가는 발산하는 기체에서 CO₂ 생산에서 거의 영향을 미치지 않았다. 그러므로, O₂의 반응 차수는 대략적으로 제로이다라고 결론지어질 수 있다.

[0085] 반응이 CO에 대하여 1차 및 O₂에 대하여 0차이므로, 전체 반응은 1차 반응이다. 플러그-흐름 튜브형 반응기에서, 반응 속도 상수, k(s⁻¹)은 하기와 같이 표현될 수 있다:

[0086]
$$k = (u/v) \ln(C_0/C)$$

[0087] 여기서, u는 ml/초에서의 유속이고, v는 cm³에서 촉매의 총 용량이고, C₀는 기체 흡입구에서 CO의 용량 퍼센트이고, C는 기체 배출구에서 CO의 용량 배출구이다. Arrhenius 식에 따라서:

[0088]
$$k = A e^{-(E_a/RT)}$$

[0089] 여기서, A는 s⁻¹의 선-지수 인자이고, E_a는 kJ/mol의 겉보기 활성화 에너지이고, R은 기체 상수, 그리고 T는 °K의 절대 온도이다. 이들 식을 합하여:

[0090]
$$\ln[-\ln(1-x)] = \ln A + \ln(v/u) - (E_a/RT)$$

[0091] 여기서, x는 CO₂로의 CO의 전환율이고,

[0092]
$$x = (C_0 - C)/C_0$$

[0093] 1/T 대 ln[-ln(1-x)]를 그래프화하는 것으로, 겉보기 활성화 에너지 E_a는 기울기로부터 관측될 수 있고, 선-지수 인자 A는 도 9에서 나타낸 바와 같이, 반응을 위한 촉매로서 Fe₂O₃ 나노입자를 사용하여, 이산화탄소를 생산하기 위한 산소와 일산화탄소의 반응에 대한 절편으로부터 계산될 수 있다.

[0094] A 및 E_a의 측정된 값은 문헌에 보고된 값에 따라서, 표 1에서 작성되었다. 14.5kcal/mol의 평균 E_a는 지지된 귀금속 촉매의 전형적인 활성화 에너지(<10kcal/mol)보다 더 크다. 하지만, 비-나노입자 Fe₂O₃의 것(20kcal/mol)보다는 작다.

[0095] **표 1. 활성화 에너지 및 선-지수 인자의 요약**

[0096]

	유속(ml/분)	CO %	O ₂ %	A ₀ (s ⁻¹)	E _a (kcal/mol)
1	300	1.32	1.34	9.0×10 ⁷	14.9
2	900	1.32	1.34	12.3×10 ⁶	14.7

3	1000	3.43	20.6	3.8×10^6	13.5
4	500	3.43	20.6	5.5×10^6	14.3
5	250	3.42	20.6	9.2×10^7	15.3
AVG.				8.0×10^6	14.5
기체 상 ¹					39.7
2% Au/TiO ₂ ²					7.6
2.2% Pd/Al ₂ O ₃ ³					9.6
Fe ₂ O ₃ ⁴					26.4
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ ⁵					19.4
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ ⁶					20.0

[0097] ¹ 참조 Bryden, K.M., and K.W. Ragland, *Energy & Fuels*, 10, 269 (1996).

[0098] ² 참조 Cant, N.W., N.J. Ossipoff, *Catalysis Today*, 36, 125, (1997).

[0099] ³ 참조 Choi, K.I. and M.A. Vance, *J. Catal.*, 131, 1, (1991).

[0100] ⁴ 참조 Walker, J.S., G.I. Staguzzi, W.H. Manogue, and G.C.A. Schuit, *J. Catal.*, 110, 299 (1998).

[0101] ⁵ 동일.

[0102] ⁵ 동일.

[0103] 도 10은 각각 300ml/분 및 900ml/분의 유속에 대하여, 석영 튜브 반응기에서 촉매로서 Fe₂O₃ 나노입자 50mg을 사용하여 일산화탄소의 전환율에 대한 온도 의존도를 나타낸다.

[0104] 도 11은 석영 튜브 반응기에서 촉매로서 Fe₂O₃ 나노입자 50mg을 사용하여 물에 대한 오염 및 비활성화 연구를 나타낸다. 곡선 1(물이 없는)과 비교된, 그래프에서 알 수 있는 바와 같이, 최대 3% 물(곡선 2)의 존재는 이산화탄소로 일산화탄소를 전환하는 Fe₂O₃ 나노입자의 능력에 거의 영향을 주지 않는다.

[0105] 도 12는 석영 튜브 반응기에서 촉매로서 50mg의 Fe₂O₃ 및 50mg의 CuO 나노입자를 사용하여 CuO 및 Fe₂O₃ 나노입자에 대한 전환율의 온도 의존도 사이의 대조를 나타낸다. 비록 CuO 나노입자가 더 낮은 온도에서 더 높은 전환율을 갖더라도, CuO 및 Fe₂O₃는 동일한 전환율을 갖는다.

[0106] 도 13은 다른 나노입자 촉매를 평가하는 데에서 켈런의 모의실험을 하는 흐름 튜브 반응기를 나타낸다. 도 2는 이산화탄소에 대한 일산화탄소의 비율, 및 CuO, Al₂O₃, 및 Fe₂O₃ 나노입자를 사용하는 경우의 산소 고갈의 퍼센트 사이의 대조를 나타낸다.

[0107] 표 2. CuO, Al₂O₃, 및 Fe₂O₃ 나노입자 사이의 대조

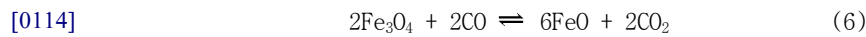
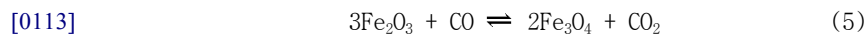
나노입자	CO/CO ₂	O ₂ 고갈 (%)
없음	0.51	48
Al ₂ O ₃	0.40	60
CuO	0.29	67
Fe ₂ O ₃	0.23	100

[0109] 나노입자의 부재에서, 이산화탄소에 대한 일산화탄소의 비율은 약 0.51이고 산소 고갈은 약 48%이다. 표 2에서의 데이터는 나노입자를 사용하는 것으로 얻어지는 향상을 예증한다. 이산화탄소에 대한 일산화탄소의 비율은 개별적으로, Al₂O₃, CuO 및 Fe₂O₃ 나노입자에 대하여 0.40, 0.29 및 0.23까지 떨어졌다. 산소 고갈은 개별적으로, Al₂O₃, CuO 및 Fe₂O₃ 나노입자에 대하여 60%, 67% 및 100%까지 증가한다.

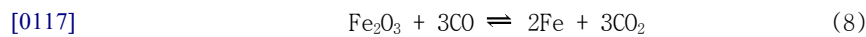
[0110] 도 14는 존재하는 촉매가 없는 상태에서 일산화탄소 및 이산화탄소 생산의 양을 보여주는 시험에서의 QMS 강도 대 온도의 그래프이다. 도 15은 촉매로서 Fe₂O₃ 나노입자를 사용하는 경우에 일산화탄소 및 이산화탄소 생산의 양을 보여주는 시험에서의 QMS 강도 대 온도의 그래프이다. 도 14 및 도 15를 비교하여 알 수 있는 바와 같이, Fe₂O₃ 나노입자의 존재는 존재하는 일산화탄소에 대한 이산화탄소의 비율을 증가시키고, 존재하는 일산화탄소의 양을 감소시킨다.

[0111] O₂의 부재에서, Fe₂O₃은 또한 Fe₃O₄, FeO 및 Fe과 같은 환원된 상을 생산하기 위하여 Fe₂O₃의 순차적인 환원으로 CO₂로 CO를 산화하는 시약으로서 행동할 수 있다. 이 특성은 O₂가 존재하는 CO 모두를 산화하기에 충분한, 연소형 켈린과 같은 특정한 잠재적인 응용에 유용하다. Fe₂O₃는 우선 촉매로서 사용될 수 있고, 다시 산화제로서 다시 사용되고 파괴될 수 있다. 이 방법에서, CO의 최대 양은 첨가되는 Fe₂O₃의 최소 양만으로 CO₂로 전환될 수 있다.

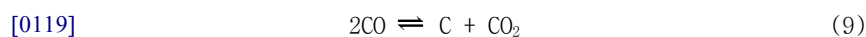
[0112] O₂의 부재에서 CO와 Fe₂O₃의 반응 많은 단계를 포함한다. 첫 째, Fe₂O₃는 온도가 증가하면서, Fe로 단계적으로 환원될 것이다.



[0116] 전체 식은:



[0118] 식 (5), (6) 및 (7)으로 기재된 이들 세 단계에서 소모된 CO의 비율은 1:2:6이다. 새롭게 형성된 Fe는 CO의 불균형적인 반응을 촉매할 수 있다. 반응은 CO₂ 및 탄소 축적물을 생산한다,

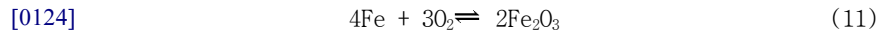
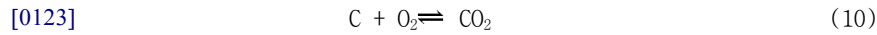


[0120] 탄소는 또한 Fe₃C와 같은 탄화철을 형성하기 위하여 Fe과 반응할 수 있고, 그러므로 Fe 촉매를 파괴한다. Fe가 완전히 탄화철로 변환되거나 또는 그것의 표면이 탄화철 또는 탄소 축적물로 완전히 덮여지는 즉시, CO의 불균형한 반응 멈춘다.

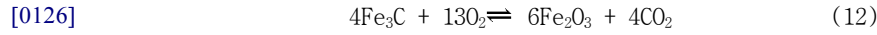
[0121] 직접적인 산화 실험을 위하여, 도 16에서 나타낸 석영 튜브 반응기를 사용하였다. 헬륨으로 균형된 4% CO만이 기체 흡입구에서 사용되었다. CO 및 CO₂ 농도는 온도가 주위온도에서 800°C까지 선형적으로 증가되는 동안에 발산하는 기체로 관찰되었다. CO₂의 생산 및 CO의 고갈은 도 17에서 나타낸 바와 같이 거의 거울 상이다. 하지만, 도 18에서 더욱 조심스러운 대조는 CO의 고갈 및 CO₂의 생산이 정확히 겹쳐지지 않는다. CO₂가 생산되는 것보다 CO가 더 고갈된다. 도 18에서 점괘선으로 나타낸 바와 같이, CO 고갈 및 CO₂ 생산 사이의 차이는 300°C에서 나타나기 시작하여 줄곧 800°C까지 확장된다. 식 (5), (6) 및 (7)로 예증된 바와 같이, 산화철의 다른 형태를 가진 CO 반응 모두는 소모된 CO의 양과 CO₂의 동일한 양을 생산할 것이다. 하지만, 식 (9)에서 나타낸 바와 같이, 산화철의 환원된 형태로 촉매된 CO의 불균형 반응의 경우에, 소모된 CO는 생산된 CO₂보다 많을 것이고, 표면에 축적된 탄소일 것이다.

[0122] 탄소 축적물의 존재를 확인하기 위하여, 반응기는 우선 헬륨 기체의 비활성 대기하에서 800°C로부터 실온까지 냉온되었다. 그 다음, 비활성 기체는 헬륨 중 5%의 O₂로 교환되었고, 반응기 온도는 다시 최대 800°C까지 선형

으로 상승되었다. O₂의 순 손실, CO₂의 생산 및 산소의 양 및 이산화탄소의 양 사이의 차이는 도 19에 나타난다. 발생된 반응은 하기와 같다:



[0125] 및/또는



[0127] CO₂의 생산은 샘플에서 탄소의 존재를 증명한다. O₂의 순 손실 및 CO₂의 생산 사이의 차이는 Fe₂O₃로 Fe을 다시 산화하기 위하여 사용된 O₂이다. 이것은 또한 검정색에서 밝은 붉은 색으로 샘플의 색 변화에 의해 지지되었다.

[0128] 추가의 확인으로, CO 및 He의 존재에서 800°C까지 가열된 샘플은 종결되고 에너지 전파성의 분광기를 가진 고해상 TEM으로 검사되었다. 본질적으로, 두 상, 철-풍부 상 및 탄소는 관측되었다. CO 존재에서 800°C까지 가열된 Fe₂O₃의 HRTEM 형상은 탄화철 주위의 흑연을 나타낸다. 철-풍부 상은 탄소의 침전에 대하여 핵을 형성하였다. 탄소의 격자 줄무늬는 3.4Å 간격을 갖고, 탄소가 흑연이라는 것을 증명한다. 철-풍부 코어(core)는 철 및 탄소의 존재를 나타내는 EDS 스펙트라를 생산했다. 격자 줄무늬는 Pnma 대칭을 가진 준안정의 탄화철 Fe₇C₃로서 색인될 수 있다. 단단한 덩어리는 반응기 테이블의 바닥에서 발견되었다. TEM에서 이 재료의 검사는 그것이 탄화철, 흑연 및 본질적으로 순수한 철의 혼합물로 구성되었다.

[0129] 그러므로, CO 불균형 반응은 CO 제거에 효과적이다. 환원 및 산화 반응의 상세한 화학량론적인 양은 표 3에서 나타내었다.

[0130] 표 3. CO + Fe₂O₃ 반응의 화학량론(단위:mmol)

[0131]

CO + Fe ₂ O ₃ 반응			
종	측정값	이론값	기술
Fe ₂ O ₃	0.344		TG로 측정된 바와 같이, 물의 7중량%를 가진 59.0mg의 NANOCAT® Fe ₂ O ₃
CO 총량	2.075		총 CO 소모량
CO ₂ 총량	1.551		총 CO ₂ 소모량
C = CO ₂ 총량 + CO 총량	0.524		잔류 총 탄소
CO ₂ 불균형 = C	0.524		식 (9)에 따른 불균형 반응으로부터 생산된 CO ₂
CO ₂ Fe ₂ O ₃ = CO ₂ 총량 - CO ₂ 불균형	1.027	1.032	식 (5), (6) 및 (7)에 따라 생산된 CO ₂
O ₂ + Fe, C 반응			
종	측정값	이론값	기술
O ₂ 총량	1.060		산화 반응에서 총 산소 소모량
CO ₂	0.564		탄소 축적물의 산화로부터의 CO ₂ 생산량
C = CO ₂	0.564		잔류 총 탄소 함량
O ₂ Fe ₂ O ₃ = O ₂ 총량 - C	0.496	0.516	Fe를 Fe ₂ O ₃ 로 산화하는 데에 사용된 산소량

[0132] CO + Fe₂O₃ 반응에서, 0.524mmol의 총 CO 소모량(CO_{총량}) 및 CO₂ 생산량(CO_{2, 총량})의 차이는 식 (9)에 따라서 탄소 축적물 및 탄화철의 형성에 기여할 수 있다. 이것은 반응 잔기의 산화에 의해 결정된 0.564mmol으로 합당하다. Fe₂O₃(CO_{2, Fe₂O₃})의 반응으로부터 생성된 CO₂는 CO_{2, 총량} 및 CO 불균형 반응(CO_{2, 불균형})로부터 생성된 CO₂ 사이의 차이이다. CO_{2, Fe₂O₃}의 1.027mmol은 식 (8)에 따라서, Fe₂O₃의 초기 양으로부터 계산된 1.032mmol과 매우 잘 일치한다. O₂ + Fe, Fe₃C 및 C 산화 반응에서, Fe₂O에 대한 Fe 종의 산화에서 소모되는 O₂는 또한 식 (11) 및

(12)으로부터 계산된 바와 같이 필요한 O₂와 매우 잘 일치한다.

[0133] 2.075mmol의 총 CO 소모량(CO_{총량})은 식 (8)에 의한 CO 소모량(1.027mmol)의 두 배 이상이다. 초과 CO 소모량에 관하여, 50%는 탄소 축적물 및 탄화물이 되고, 다른 50%는 CO₂가 된다. 그러므로, 총 CO 제거량에 대한 CO 불균형 반응의 기여는 현저하다.

[0134] 이들 실험적인 결과는 NANOCAT[®] Fe₂O₃는 CO 촉매 및 CO 산화제 모두인 것을 나타낸다. 촉매로서, 반응 차수는 CO의 1차이고, O₂에 대하여 0차이다. 겉보기 활성화 에너지는 14.5kcal/mol이다. 그것의 작은 입자 크기에 기인하여, NANOCAT[®]

Fe₂O₃는 19s⁻¹m⁻²의 반응속도를 갖는, CO 산화에 대한 효과적인 촉매이다. O₂의 부재하에서, NANOCAT[®]

Fe₂O₃는 그것이 CO₂로 CO를 직접적으로 산화할 수 있으므로, 효과적인 CO 산화제이다. 게다가, 직접적인 산화 공정 중에, NANOCAT[®]

Fe₂O₃의 산화된 형태는 CO의 불균형 반응을 촉매하여, 탄소 축적물, 탄화철 및 CO₂를 생산한다. CO의 불균형 반응은 CO의 총 제거량에 현저하게 기여한다.

[0135] 그러므로, CO 및 NO의 양은 세 가지 잠재적인 반응에 의해 감소될 수 있다: 산화, 촉매화 또는 불균형. NANOCAT[®]

Fe₂O₃의 예상되는 단계별 감소는 도 20에서 예증된다. 식 (5), (6) 및 (7)에 따라서, 이들 세 가지 단계에서 CO₂ 생산량 비율은 1:2:6이다. 하지만, 도 20에서, 두 가지 단계만이 대략 1:7의 비율로 관찰될 수 있다. 명백하게, 반응 (6) 및 (7)은 잘 분리되지 않는다. 이것은 FeO가 안정한 종이 아니라는 관찰과 일치된다.

[0136] 도 21은 이산화탄소 및 질소로의 일산화탄소 및 산화질소의 반응의 온도 의존도를 나타낸다. 도 22-24는 CO, NO 및 He를 함유하는 기체 흐름(stream)에서 산화철 나노입자의 효과를 나타낸다. 도 22는 산소가 없는 상태에서 2CO + 2NO ⇌ 2CO₂ + N₂ 반응에서 CO, NO 및 CO₂의 농도를 나타낸다. 도 23은 이 반응이 낮은 농도의 산소하에서 수행되는 경우에 이들 중의 농도를 나타내고, 도 24는 반응이 높은 농도의 산소하에서 수행되는 경우의 농도를 나타낸다. 흐름(도 22에서 나타낸 바와 같이)에서 산소의 부재하에서, NO 농도에서의 감소는 약 120°C에서 개시한다. 산소 농도를 증가시키는 것으로(도 23), NO 농도에서의 감소는 약 260°C에서 변화한다. 산소의 더 높은 수준에서(도 24), NO 농도는 변하지 않는 채 남아있다. 세 가지 경우 모두에서, 촉매는 CO 농도를 감소시키는 데에 효과적이지만, 촉매의 환원된 형태는 CO 및 NO의 동시 제거에 효과적이다.

[0137] 상기와 같이, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 적합한 방법을 사용하여 담배에 부분적으로 환원된 나노입자첨가제를 살포하거나 또는 그것들을 절단 충전재로 혼입시키는 것으로 담배 로드의 길에 따라서 제공될 수 있다. 나노입자는 분산의 형태에서 용액에 또는 분말의 형태에 제공될 수 있다. 바람직한 방법에서, 건조 분말의 형태에서 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 절단 충전재 담배에서 뿌려진다. 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 또는 용액의 형태에서 존재하고 절단 충전재 담배에서 스프레이될 수 있다. 대체가능하게는, 담배는 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제를 함유하는 용액으로 코팅될 수 있다. 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 또한 쉘렛 제조기에 공급된 절단 충전재 담배 저장물(stock)에 첨가되거나 또는 쉘렛 로드 주위의 쉘렛 종이를 싸기 이전에 담배 로드 에 첨가될 수 있다.

[0138] 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 쉘렛의 담배 로드 영역 전체에 및 임의로 쉘렛 필터에 살포되는 것이 바람직할 것이다. 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제를 전체 담배 로드를 통해 공급하는 것으로, 쉘렛을 통해, 및 특히 연소 영역 및 열분해 지역 모두에서 일산화탄소 및/또는 산화질소의 양을 감소시킬 수 있다.

[0139] 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제의 양은 선택되어져서, 주류연에서 일산화탄소 및/또는 산화질소의 양이 흡연 중 감소된다. 바람직하게는, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제의 양은 약간의 밀리그램, 예를 들어, 5mg/쉘렛부터 약 100mg/쉘렛까지 일 것이다. 더욱 바람직하게는, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제의 양은 약 40mg/쉘렛로부터 약 50mg/쉘렛까지 일 것이다.

[0140] 본 발명의 하나의 구현예는 상기와 같이, 담배 및 하나 이상의 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제를 포함하는

절단 충전재 조성물에 관한 것이고, 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용할 수 있다.

- [0141] 적합한 담배 혼합물은 절단 충전재를 위해 사용될 수 있다. 담배 재료의 적합한 유형의 예는 보풀-경화된(flue-cured), Burley, Maryland 또는 Oriental 담배, 진귀한 또는 특산 담배, 및 그것의 융합물을 포함한다. 담배 재료는 담배 엽편(lamina); 용적 확장된 또는 퍼프된 담배와 같이 처리된 담배 재료, 절단(cut)-롤된 또는 절단-퍼프된 줄기(stem)와 같이 처리된 담배 줄기, 재구성된 담배 재료; 또는 그것의 융합물의 형태에서 제공될 수 있다. 담배 재료는 또한 담배 치환물을 포함할 수 있다.
- [0142] 쉘런 제조에서, 담배는 절단 충전재의 형태에서, 즉 약 1/10 인치 내지 약 1/20 인치, 또는 1/40 인치의 범위의 폭을 가진 조각 또는 가닥(strand) 절단의 형태로 일반적으로 사용된다. 가닥의 길이는 약 0.25 인치 내지 약 3.0 인치 사이의 범위이다. 쉘런은 당업자에게 잘 알려진, 하나 이상의 풍미제 또는 다른 첨가제(예를 들어, 연소 첨가제, 연소 변형제, 착색제, 결합제 등)를 추가로 포함할 수 있다.
- [0143] 본 발명의 또 다른 구현에는 담배 로드를 포함하는 쉘런에 관한 것이고, 여기서 담배 로드는 상기와 같이, 하나 이상의 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제를 가진 절단 충전재를 포함하고, 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용한다. 본 발명의 추가 구현에는 (i) 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용할 수 있는 하나 이상의 부분적으로 환원된 첨가제를 형성하기 위하여, 환원 기체로 Fe₂O₃ 나노입자를 처리하는 단계, 여기서 부분적으로 환원된 첨가제는 나노입자의 형태이다; (ii) 절단 충전재 조성물에 부분적으로 환원된 첨가제를 첨가하는 단계; (iii) 담배 로드를 형성하기 위하여 쉘런 제조기에 부분적으로 환원된 첨가제를 포함하는 절단 충전재 조성물을 제공하는 단계; 및 (iv) 쉘런을 형성하기 위하여 담배 로드 주위에 종이싸개를 위치하게 하는 단계를 포함하는, 쉘런의 제조방법에 관한 것이다.
- [0144] 쉘런 제조용 기술은 당업자들에게 잘 알려져 있다. 통상적인 또는 변형된 쉘런 제조기술은 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제를 혼입하는 데에 사용될 수 있다. 생성된 쉘런은 표준 또는 변형된 쉘런 제조기술 및 장비를 사용하여 알려진 명세서에 제조될 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 절단 충전재 조성물은 임의로 다른 쉘런 첨가제로 화합되고, 담배 로드를 생산하는 쉘런 제조기에 제공되고, 그 다음 쉘런에 싸여지고, 임의로 필터가 끝에 달린다.
- [0145] 본 발명의 쉘런은 길이에 약 50mm로부터 약 120mm의 범위일 수 있다. 일반적으로, 보통의 쉘런은 약 70mm의 길이이고, "킹 사이즈"는 약 85mm의 길이이고, "슈퍼 킹 사이즈"는 약 100mm의 길이이고, "롱"은 일반적으로 약 120mm의 길이이다. 원주는 약 15mm로부터 약 30mm까지의 원주이고, 바람직하게는 약 25mm이다. 채움(packings) 밀도는 전형적으로 약 100mg/cm³ 내지 약 300mg/cm³의 범위 사이이고, 바람직하게는 150mg/cm³ 내지 약 275mg/cm³이다.
- [0146] 본 발명의 또 다른 구현에는 상기와 같은 쉘런의 흡연 방법에 관한 것이고, 연기를 만들기 위해 쉘런에 불붙이는 것 및 쉘런을 통해 연기를 흡입하는 것을 포함하고, 쉘런의 흡연 중, 부분적으로 환원된 나노입자 첨가제는 일산화탄소를 이산화탄소로의 전환을 위한 촉매 및/또는 산화질소를 질소로의 전환을 위한 촉매로서 작용한다.
- [0147] 쉘런의 "흡연"은 흡입할 수 있는, 연기를 형성하기 위하여 쉘런의 연소 또는 가열을 의미한다. 일반적으로, 쉘런의 흡연은 쉘런의 한 쪽 말단을 불붙이는 것 및 쉘런의 입쪽 말단을 통해 쉘런 연기를 흡입하는 것을 포함하는 반면에, 거기에 함유하는 담배는 연소 작용을 진행한다. 하지만, 쉘런은 또한 다른 방법으로 흡연될 수 있다. 예를 들어, 쉘런은 예를 들어, 일반적으로 양도된 미국 특허 제 6,053,176호; 제 5,934,289호; 제 5,591,368호 또는 5,322,075호에 기재된 바와 같이, 쉘런을 가열하는 것 및/또는 전기 가열기 장비를 사용하여 가열하는 것으로 흡연할 수 있다.
- [0148] 본 발명이 바람직한 구현예를 참조하여 기재되어 있지만, 변형 및 변경은 당업자들에게 분명한 것으로 보고될 수 있음이 이해된다. 이러한 변형 및 변경은 여기에 첨부된 청구항에 의해 정의된 바와 같이 본 발명의 권한 및 범위 안에서 고려될 것이다.
- [0149] 상기 언급한 참고문헌 모두는 각각의 개별적인 참고문헌이 참고문헌으로 전문이 혼입되는 것을 특이하게 그리고 개별적으로 나타내는 것처럼 동일한 범위에 그것들의 전문에서 참고문헌으로 여기서 혼입된다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 일산화탄소를 이산화탄소로의 산화반응에 대한 깃스 자유에너지 및 엔탈피의 온도 의존도를 나타내는 도이다.
- [0024] 도 2는 일산화탄소를 형성하는 탄소에 의하여 일산화탄소로 이산화탄소의 변환 퍼센트의 온도 의존도를 나타내는 도이다.
- [0025] 도 3은 약 5 μ m의 평균 입자 크기를 가진 Fe₂O₃ 분말(Aldrich Chemical Company로부터의) 대 약 3nm의 평균 입자 크기를 가진 Fe₂O₃ 나노입자(MACH I, Inc., King of Prussia, PA로부터의 NANOCAT[®] Superfine Iron Oxide (SFIO))의 촉매 활성 사이의 대조를 나타내는 도이다.
- [0026] 도 4A 및 4B는 켈런에서 열분해(pyrolysis) 영역(Fe₂O₃ 나노입자가 촉매로서 작용하는) 및 연소 지역(Fe₂O₃ 나노입자가 산화제로서 작용하는)을 나타내는 도이다.
- [0027] 도 5는 석영 흐름 튜브 반응기의 구성도이다.
- [0028] 도 6은 이산화탄소를 생산하는 산소와의 일산화탄소의 산화를 위한 촉매로서의 Fe₂O₃ 나노입자를 사용하는 경우에, 일산화탄소, 이산화탄소 및 산소의 생산에서의 온도 의존도를 나타내는 도이다.
- [0029] 도 7은 이산화탄소 및 FeO를 생산하는 일산화탄소와 Fe₂O₃의 반응을 위한 산화제로서의 Fe₂O₃ 나노입자를 사용하는 경우에, 일산화탄소, 이산화탄소 및 산소의 상대적인 생산을 예측하는 도이다.
- [0030] 도 8A 및 8B는 촉매로서 Fe₂O₃와 일산화탄소 및 이산화탄소의 반응 차수(reaction order)를 예측하는 도이다.
- [0031] 도 9는 반응을 위한 촉매로서 Fe₂O₃를 사용하여, 이산화탄소를 생산하는 산소와의 일산화탄소의 반응을 위한 선-지수(pre-exponential) 인자 및 활성화 에너지의 측정을 나타내는 도이다.
- [0032] 도 10은 각각 300ml/분 및 900ml/분의 유속을 위한, 일산화탄소의 변환율에 대한 온도 의존도를 나타내는 도이다.
- [0033] 도 11은 물에 대한 오염 및 비활성화 조사를 나타내는 도이고, 여기서 곡선 1은 3% H₂O의 조건을 나타내고 곡선 2는 H₂O가 없는 조건을 나타낸다.
- [0034] 도 12은 이산화탄소를 생산하기 위해 산소와 일산화탄소의 산화를 위한 촉매로서 CuO 및 Fe₂O₃의 변환율에 대한 온도 의존도를 나타내는 도이다.
- [0035] 도 13은 다른 나노입자 촉매를 평가하는 데에서 켈런을 흉내내는 흐름 튜브 반응기를 나타내는 도이다.
- [0036] 도 14는 존재하는 촉매가 없는 상태에서 일산화탄소 및 이산화탄소 생산의 개별적인 양을 나타내는 도이다.
- [0037] 도 15는 촉매가 존재하는 상태에서 일산화탄소 및 이산화탄소 생산의 개별적인 양을 나타내는 도이다.
- [0038] 도 16은 디지털 흐름 측정기 및 다중-기체 분석기를 가진 흐름 튜브 반응기 시스템을 나타내는 도이다.
- [0039] 도 17은 CO₂의 생산 및 CO의 고갈을 나타내는 도이다.
- [0040] 도 18은 CO₂의 생산 및 CO의 고갈뿐만 아니라, 점괘선으로 나타낸 바와 같이, CO₂의 생산 및 CO의 고갈 사이의 차이점을 나타내는 도이다.
- [0041] 도 19는 O₂의 순 감소 및 CO₂의 생산, 및 산소의 양 및 이산화탄소의 양 사이의 차이를 나타내는 도이다.
- [0042] 도 20은 NANOCAT[®] Fe₂O₃의 예상된 단계별 감소를 나타내는 도이다.
- [0043] 도 21은 이산화탄소 및 질소로의 일산화탄소 및 산화질소의 변환을 나타내는 도이다.

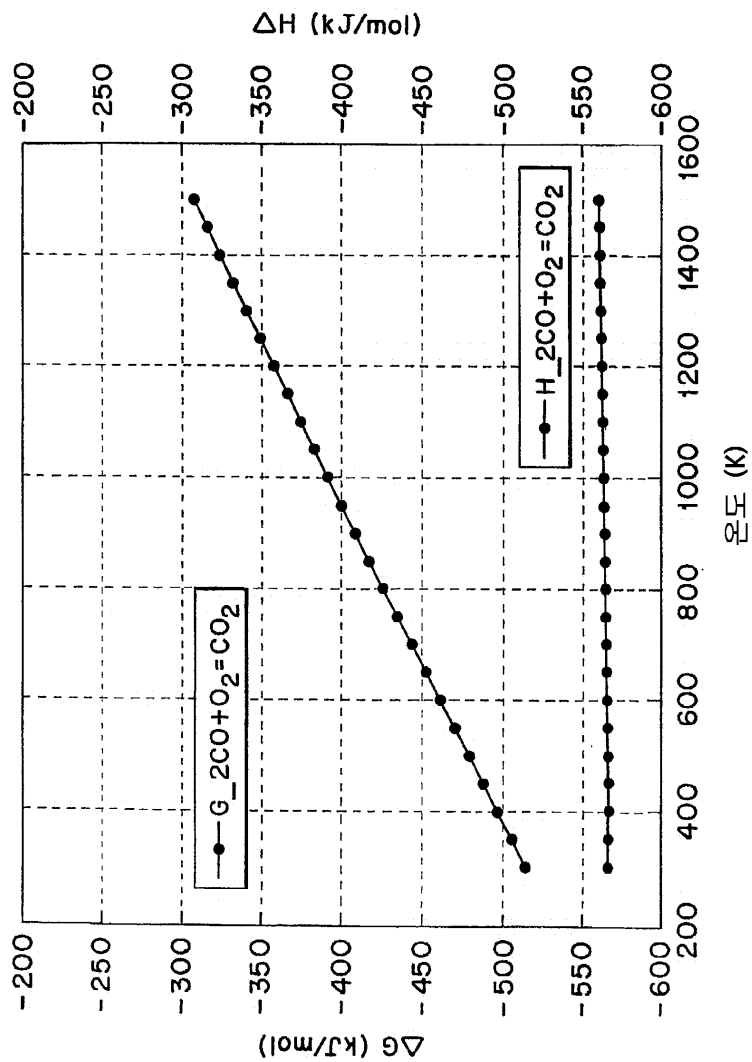
[0044] 도 22는 산소가 없는 상태에서 $2CO+2NO \rightleftharpoons 2CO_2+N_2$ 에서 CO, NO 및 CO₂의 농도를 나타내는 도이다.

[0045] 도 23은 낮은 농도의 산소에서 수행되는 경우에서 $2CO+2NO \rightleftharpoons 2CO_2+N_2$ 에서 CO, NO 및 CO₂의 농도를 나타내는 도이다.

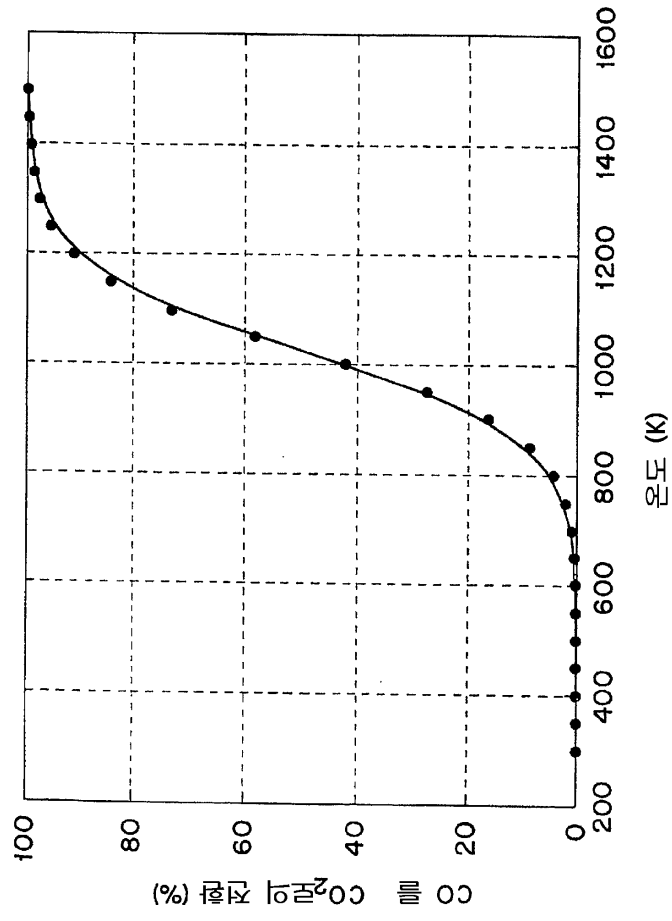
[0046] 도 24는 높은 농도의 산소에서 수행되는 경우에서 $2CO+2NO \rightleftharpoons 2CO_2+N_2$ 에서 CO, NO 및 CO₂의 농도를 나타내는 도이다.

도면

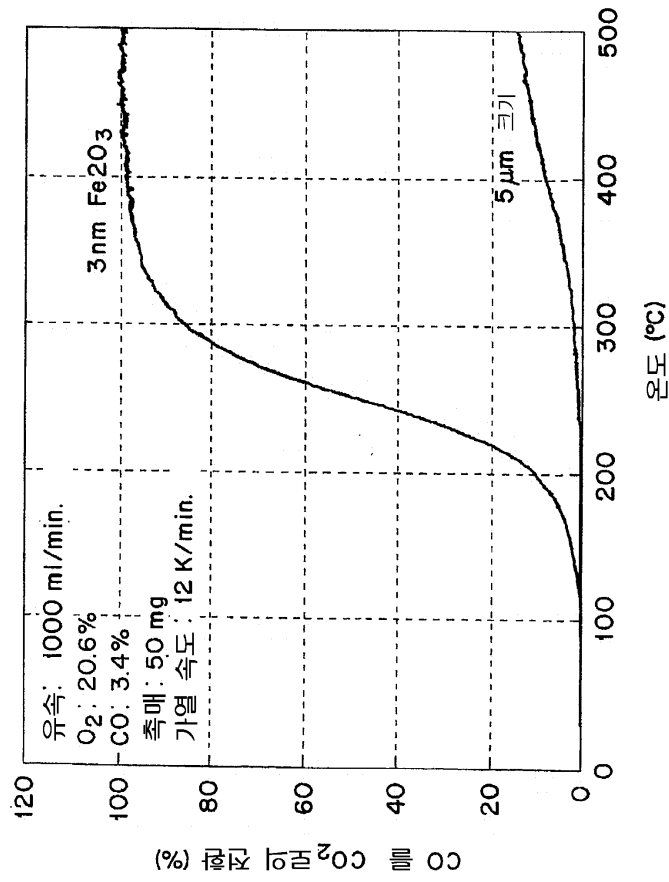
도면1



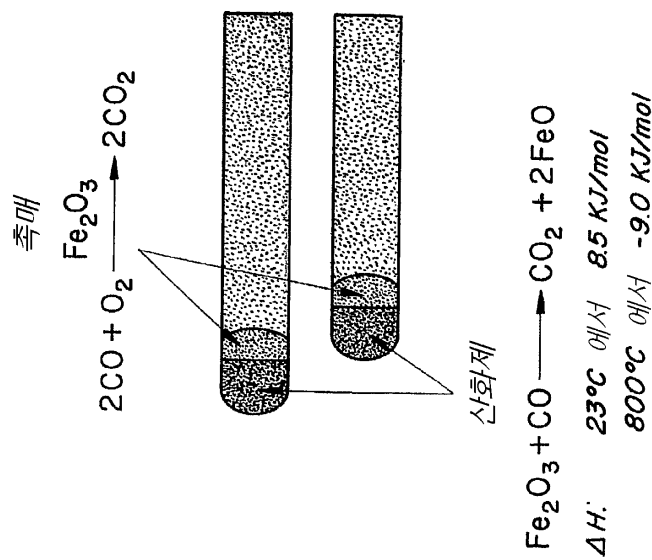
도면2



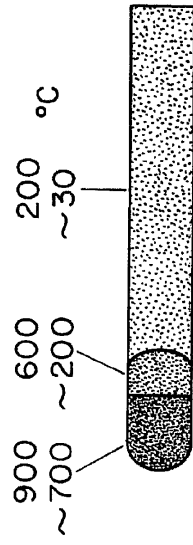
도면3



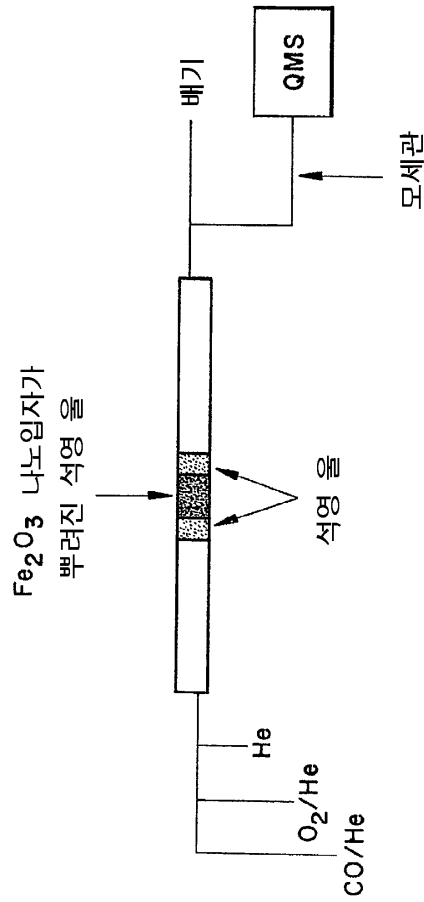
도면4a



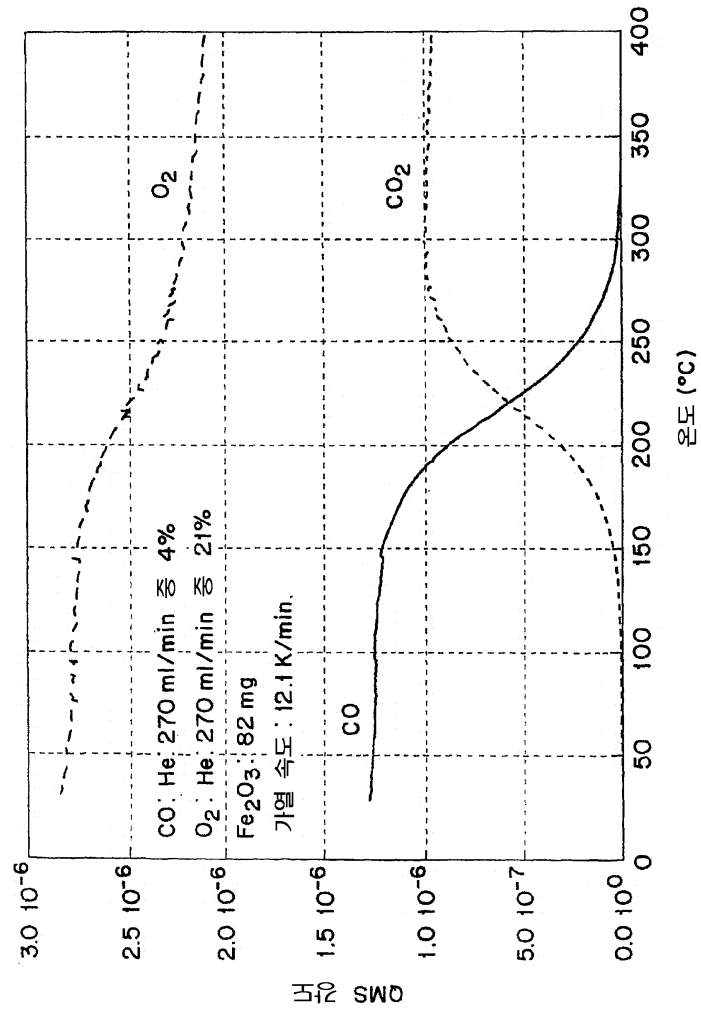
도면4b



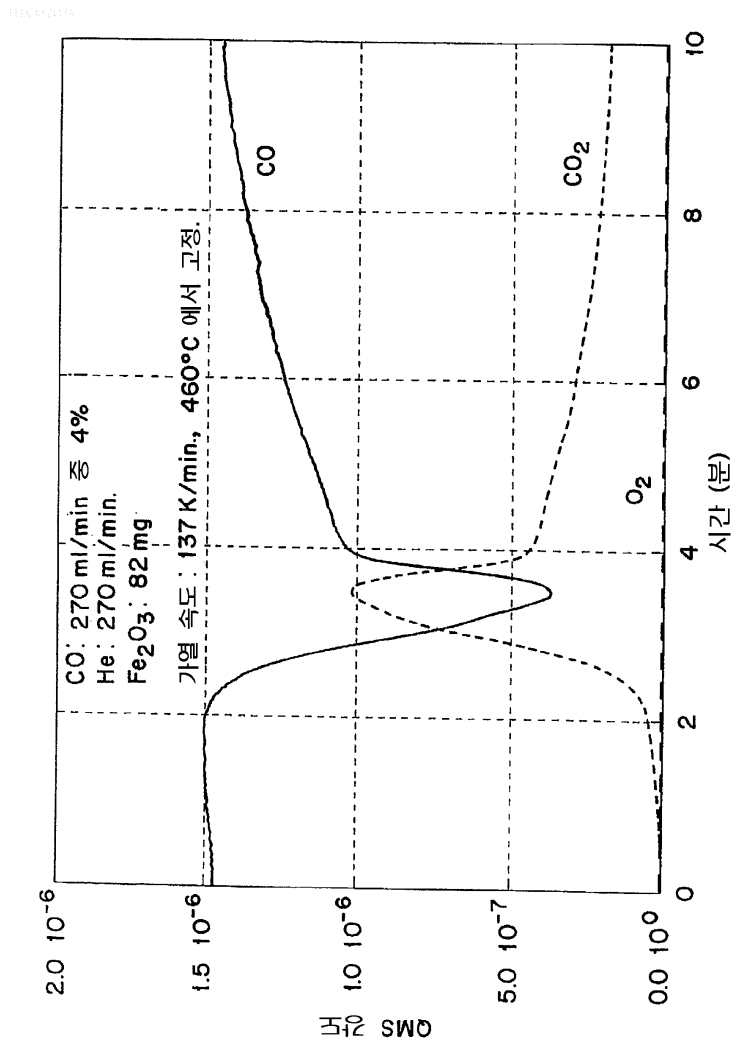
도면5



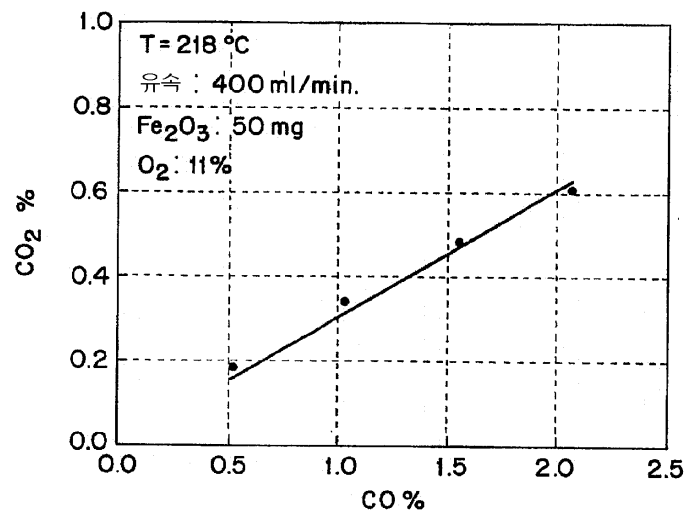
도면6



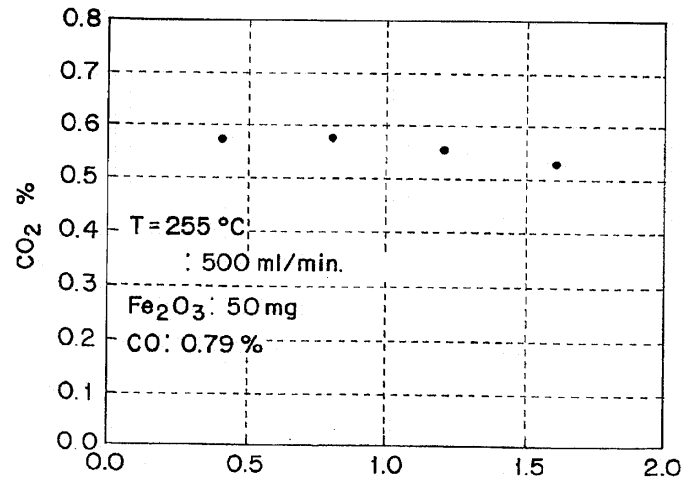
도면7



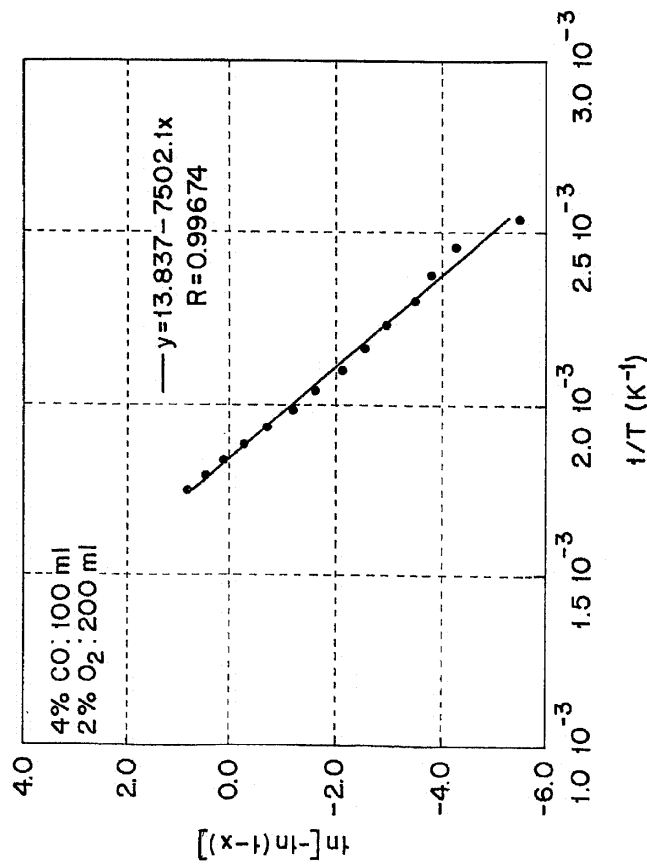
도면8a



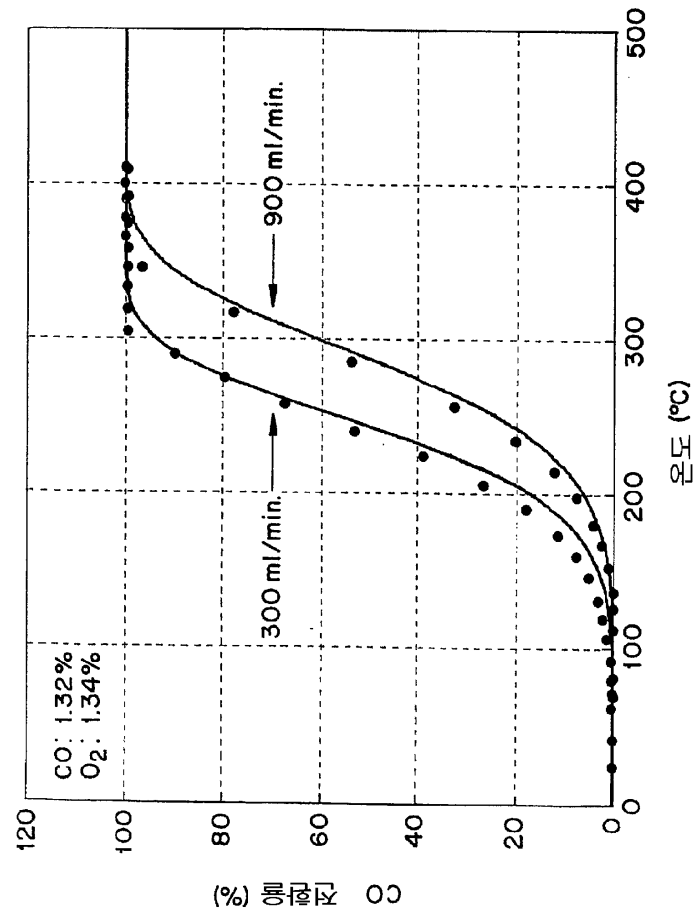
도면8b



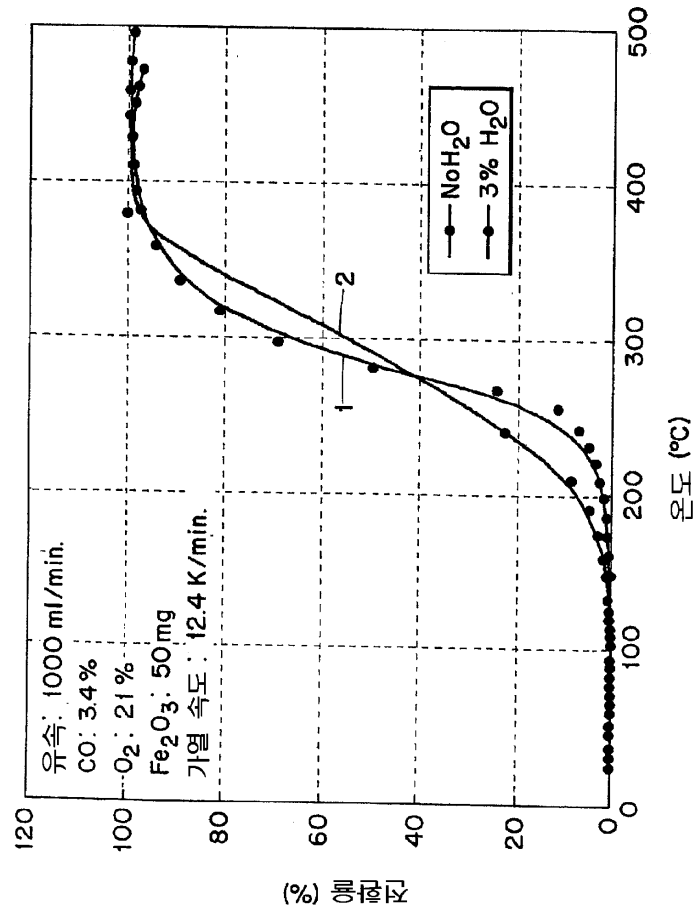
도면9



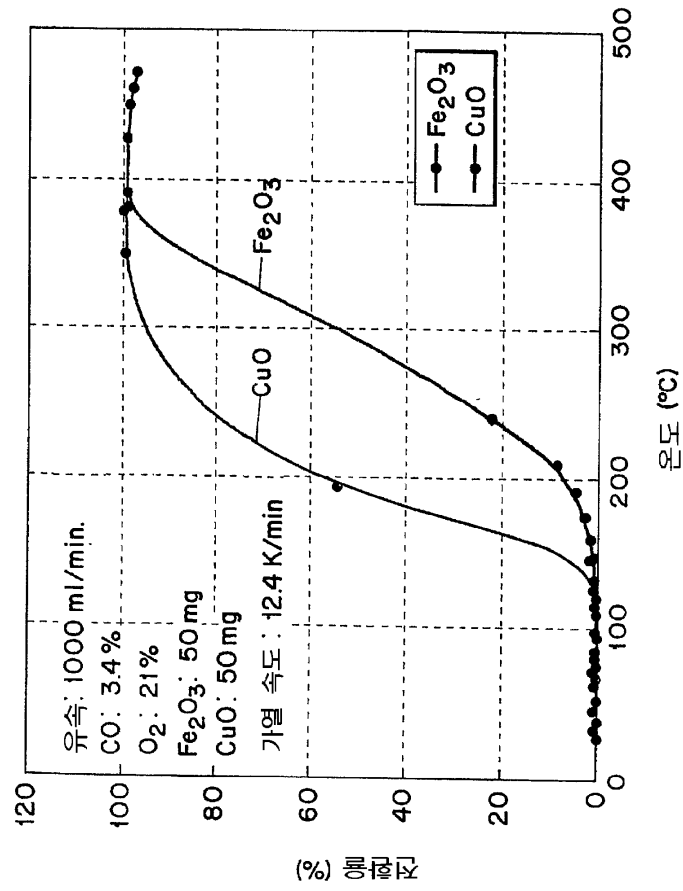
도면10



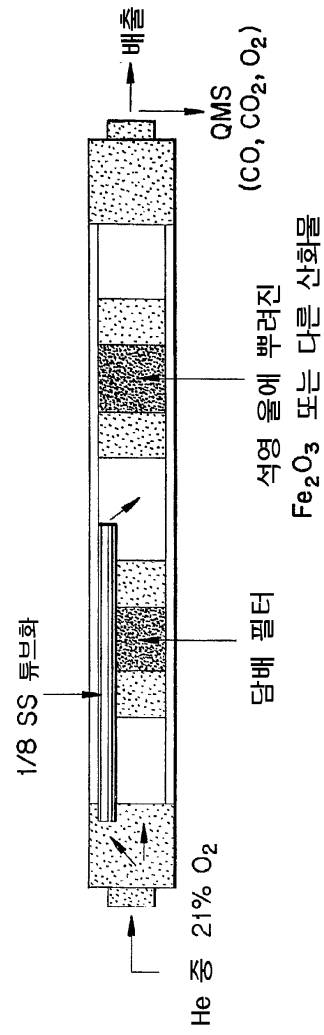
도면11



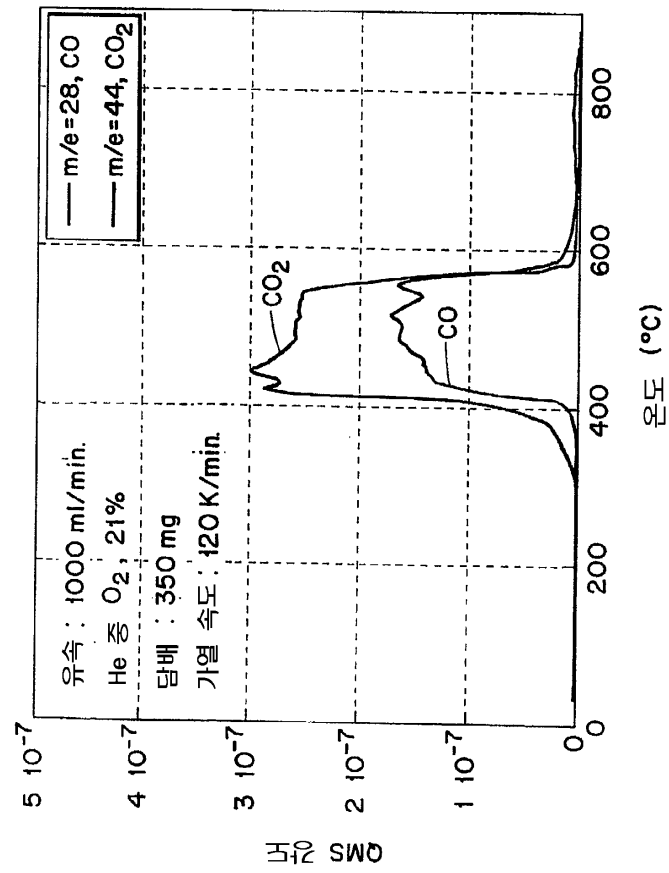
도면12



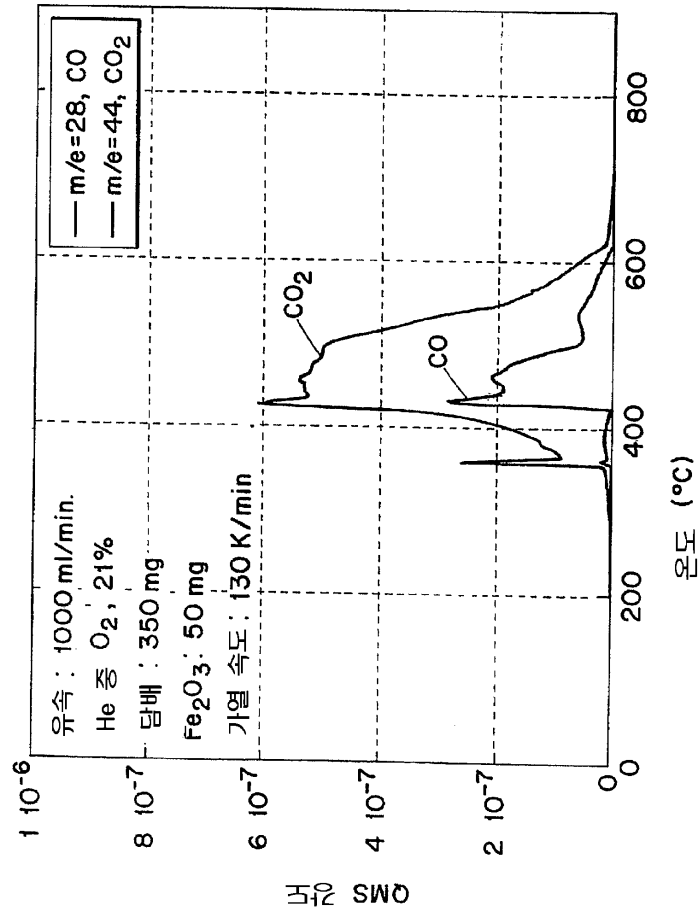
도면13



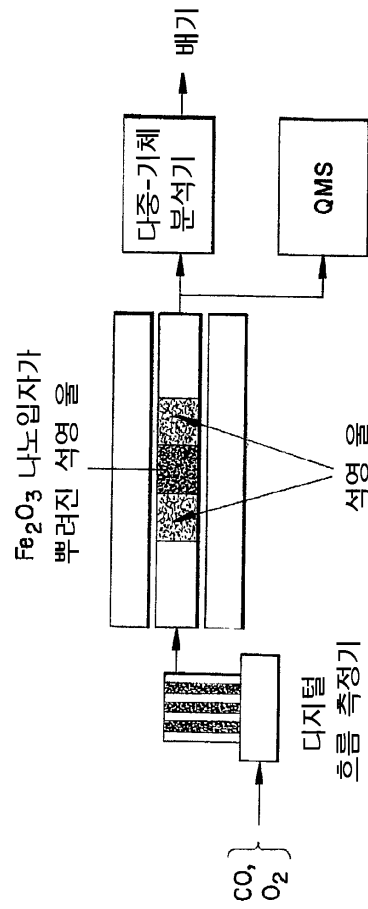
도면14



도면15

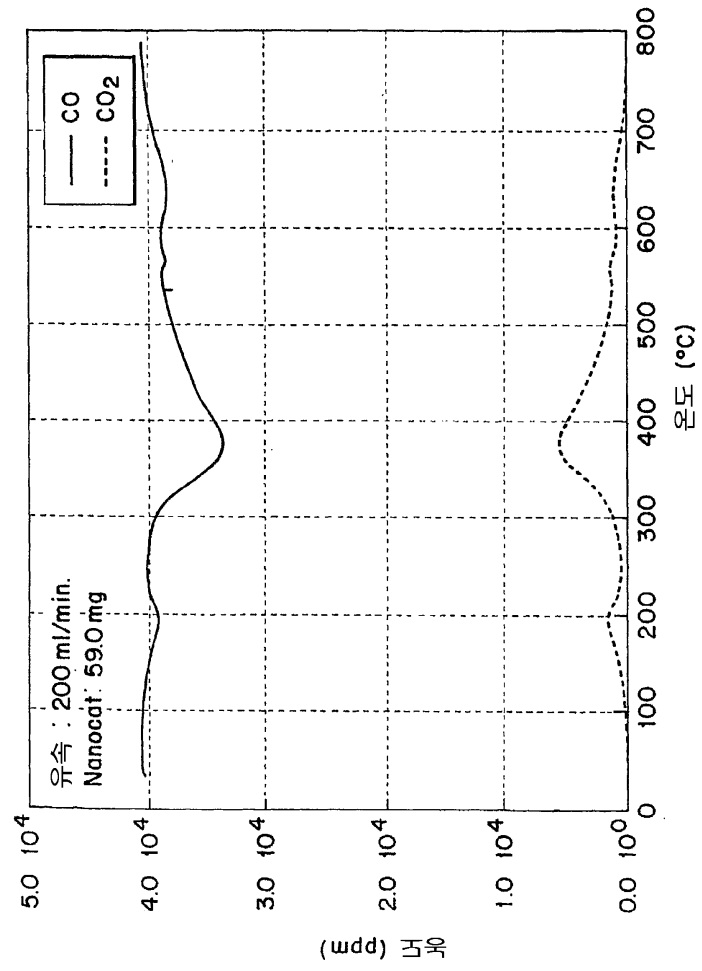


도면16

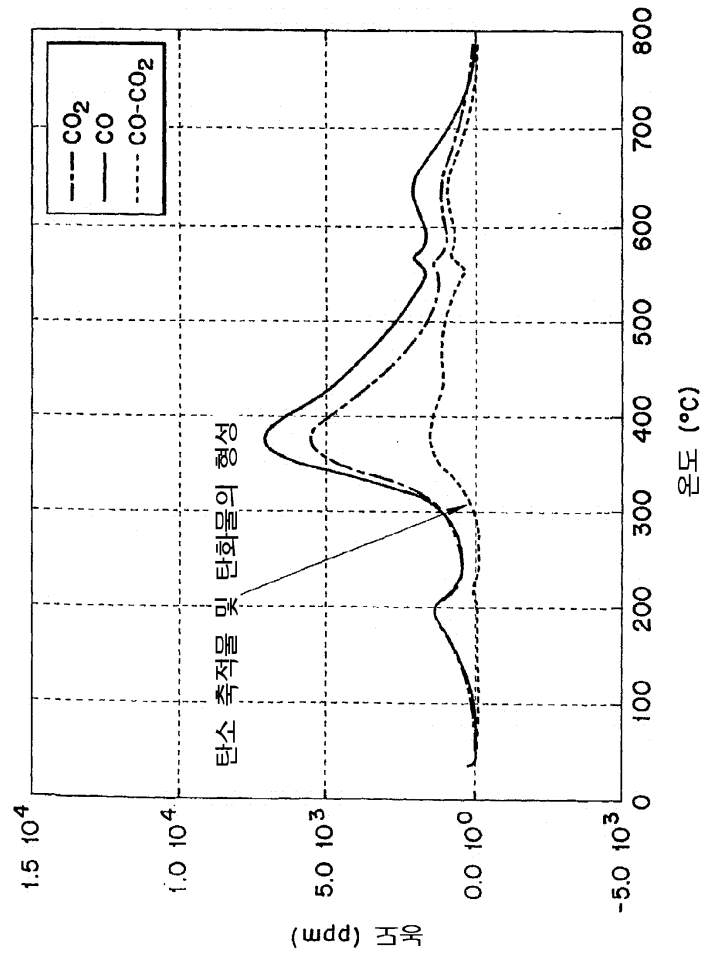


흐름 튜브 반응기 시스템

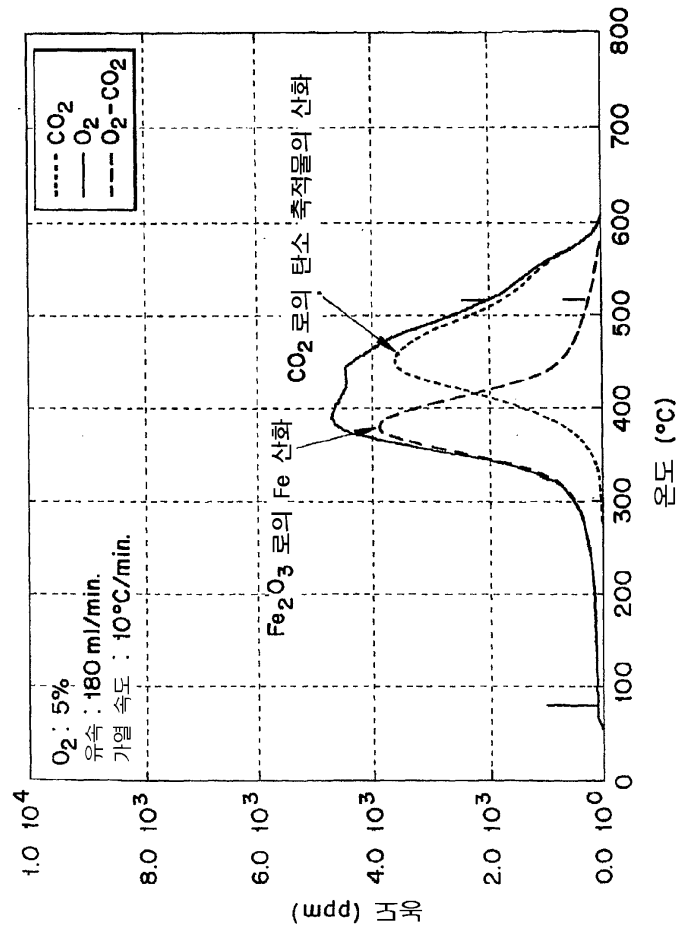
도면17



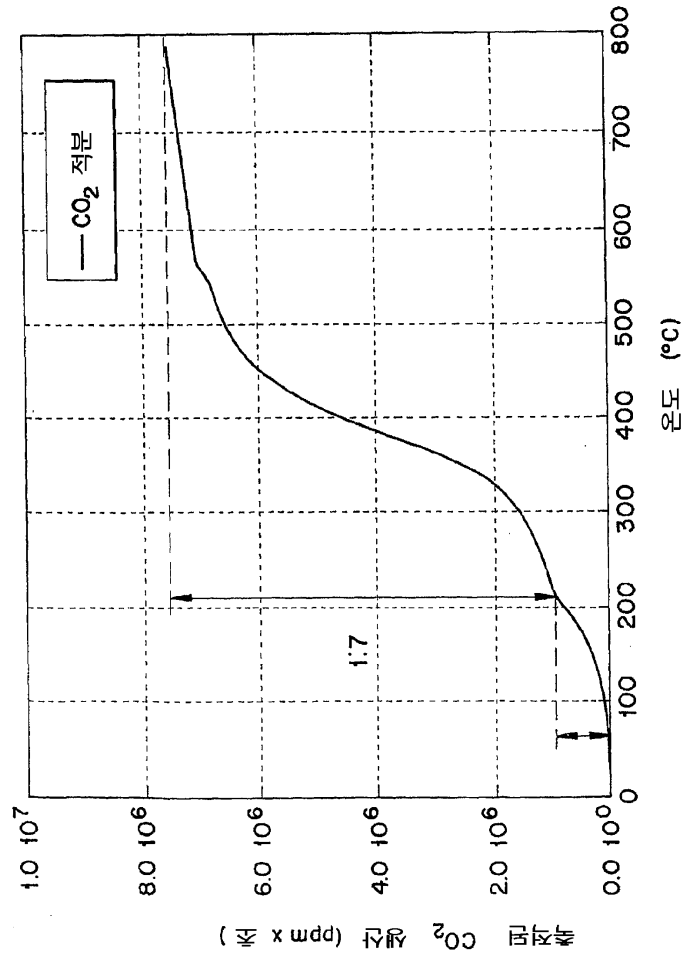
도면18



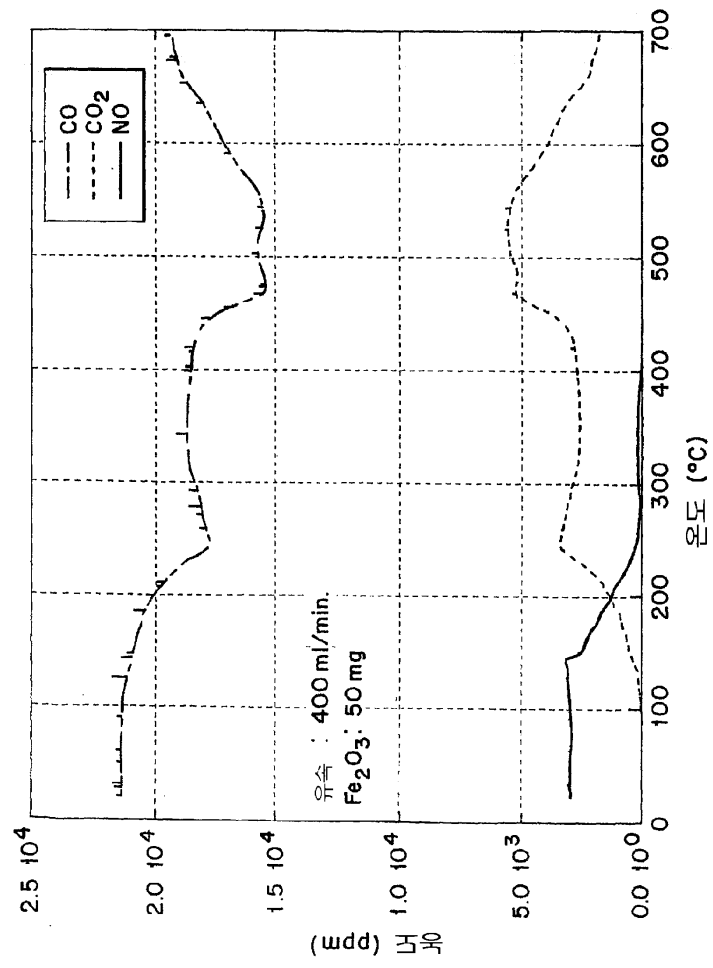
도면19



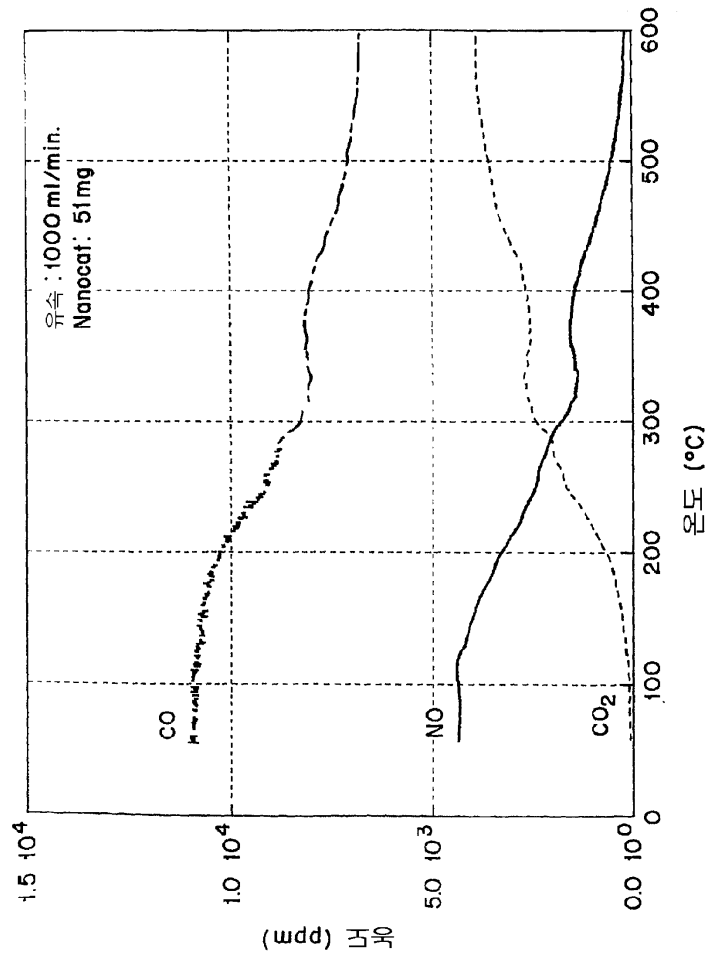
도면20



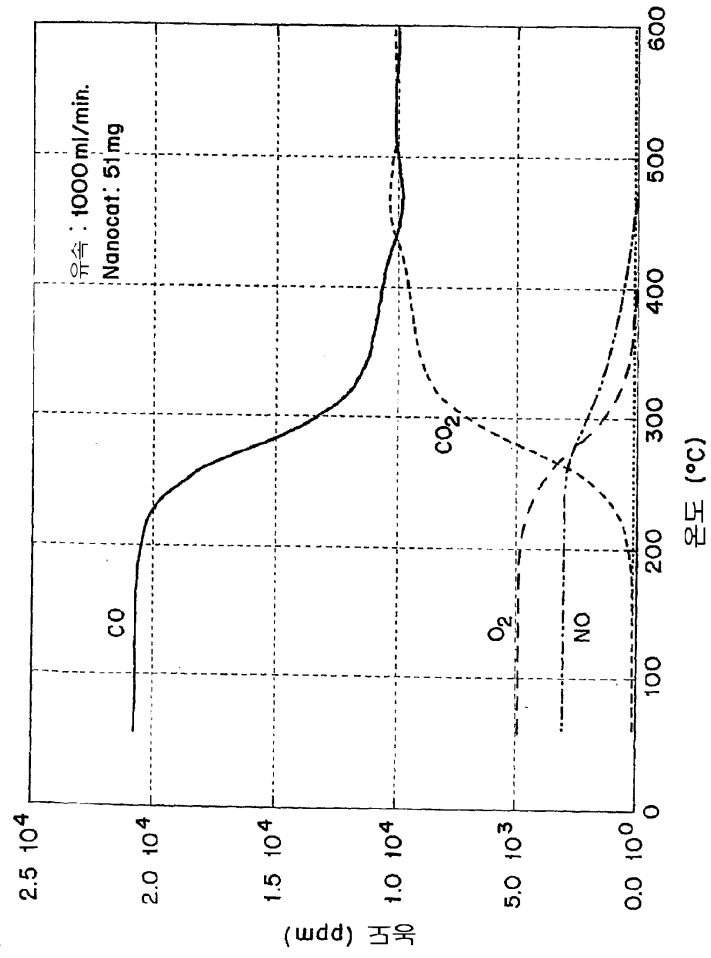
도면21



도면22



도면23



도면24

