

Данное изобретение, в общем, относится к способам уменьшения количества монооксида углерода в сигаретном дыме основного потока во время курения. Более конкретно, данное изобретение относится к композициям резаного наполнителя, сигаретам, способам получения сигарет и способам курения сигарет, которые включают применение оксигидроксидных соединений, разлагающихся в процессе курения с получением одного или нескольких продуктов, которые могут действовать как окислители, превращающие монооксид углерода в диоксид углерода, и/или как катализаторы превращения монооксида углерода в диоксид углерода.

Предлагалось множество методов уменьшения количества монооксида углерода в сигаретном дыме основного потока во время курения. Например, в патенте Великобритании № 863287 описаны способы обработки табака, проводимые до начала производства сигарет, которые приводят к тому, что продукты неполного сгорания удаляются или модифицируются во время курения табачного изделия. Кроме того, для физической адсорбции некоторого количества монооксида углерода были предложены сигареты, содержащие адсорбенты, как правило, в фильтре. Фильтры и фильтрующие вещества для сигарет описаны, например, в переизданном патенте США № RE 31700; патенте США № 4193412; патенте Великобритании № 973854; патенте Великобритании № 685822; патенте Великобритании № 1104993 и патенте Швейцарии № 609217. Однако такие способы обычно недостаточно эффективны.

Катализаторы превращения монооксида углерода в диоксид углерода описаны, например, в патентах США №№ 4317460, 4956330; 5258330; 4956330; 5050621; и 5258340, а также в патенте Великобритании № 1315374. Включение в сигарету традиционного катализатора имеет недостатки, в том числе большие количества окислителя, которые требуется включить в фильтр для заметного уменьшения монооксида углерода. Кроме того, с учетом эффективности гетерогенной реакции требуемое количество окислителя будет еще больше.

В сигареты с разными целями также включали оксиды металлов, такие как оксид железа. См., например, WO 87/06104 и WO 00/40104, а также патенты США №№ 3807416 и 3720214. Оксид железа также включали в табачные изделия с разными другими целями. Например, оксид железа описан как дисперсный неорганический наполнитель (например, патенты США №№ 4197861; 4195645 и 3931824), как окрашивающее средство (например, патент США № 4119104) и в порошкообразном виде как регулятор горения (например, патент США № 4109663). Кроме того, в некоторых патентах описана обработка наполнителей порошкообразным оксидом железа для улучшения вкуса, цвета и/или внешнего вида (например, патенты США №№ 6095152; 5598868; 5129408; 5105836 и 5101839). Однако предыдущие попытки включить в сигареты оксиды металлов, такие как FeO или Fe₂O₃, не привели к эффективному уменьшению количества монооксида углерода в дыме основного потока.

Несмотря на известные разработки, сохраняется потребность в улучшенных и более эффективных способах и композициях, обеспечивающих уменьшение количества монооксида углерода в сигаретном дыме основного потока во время курения. Предпочтительно, такие способы и композиции не должны включать дорогие или длительные стадии производства и/или обработки. Более предпочтительно, можно катализировать окисление монооксида углерода не только в области фильтра сигареты, но также вдоль всей длины сигареты в процессе курения.

Данное изобретение предлагает композиции резаного наполнителя, сигареты, способы получения сигарет и способы курения сигарет, которые включают применение оксигидроксидных соединений, способных разлагаться в процессе курения с образованием по меньшей мере одного продукта, который может действовать как окислитель, превращая монооксид углерода в диоксид углерода, и/или как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода.

Один вариант данного изобретения относится к композиции резаного наполнителя, содержащей табак и оксигидроксидное соединение, причем в процессе горения композиции резаного наполнителя оксигидроксидное соединение может разлагаться с образованием по меньшей мере одного продукта, который может действовать как окислитель, превращая монооксид углерода в диоксид углерода, и/или как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода.

Другой вариант данного изобретения относится к сигарете, содержащей табачный стержень, который содержит композицию резаного наполнителя, включающую табак и оксигидроксидное соединение. В процессе курения сигареты оксигидроксидное соединение может разлагаться с образованием по меньшей мере одного продукта, который может действовать как окислитель, превращая монооксид углерода в диоксид углерода, и/или как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода. Одна сигарета предпочтительно содержит от около 5 до около 200 мг оксигидроксидного соединения, более предпочтительно от около 40 до около 100 мг оксигидроксидного соединения.

Еще один вариант данного изобретения относится к способу получения сигареты, предусматривающему (i) добавление оксигидроксидного соединения к резаному наполнителю, причем оксигидроксидное соединение может разлагаться в процессе курения сигареты с образованием по меньшей мере одного продукта, способного действовать как окислитель, превращая монооксид углерода в диоксид углерода, и/или как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода; (ii) обработку резаного наполнителя, содержащего оксигидроксидное соединение, с помощью сигаретной машины с получением табачного стержня; и (iii) обертывание табачного стержня бумагой с получением сигареты.

Полученная таким образом сигарета предпочтительно содержит от около 5 до около 200 мг оксигидроксидного соединения на сигарету, более предпочтительно от около 40 до около 100 мг оксигидроксидного соединения на сигарету.

Следующий вариант данного изобретения относится к способу курения описанной выше сигареты, предусматривающему поджигание сигареты для образования дыма и вдыхание дыма, причем в процессе курения сигареты оксигидроксидное соединение может разлагаться с образованием по меньшей мере одного продукта, способного действовать как окислитель, превращая монооксид углерода в диоксид углерода, и/или как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода.

В предпочтительном варианте оксигидроксидное соединение может разлагаться с образованием по меньшей мере одного продукта, способного действовать и как окислитель, превращающий монооксид углерода в диоксид углерода, и как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода. Предпочтительные оксигидроксидные соединения включают, не ограничиваясь этим, FeOОН, AlOОН, TiOОН и их смеси, причем FeOОН является особенно предпочтительным. Предпочтительно, оксигидроксидное соединение может разлагаться с образованием по меньшей мере одного продукта, выбранного из группы, состоящей из Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ и их смесей. Предпочтительно, продукт, образовавшийся в результате разложения оксигидроксида в процессе горения композиции резаного наполнителя, присутствует в количестве, эффективном для превращения по меньшей мере 50% монооксида углерода в диоксид углерода.

В следующем предпочтительном варианте оксигидроксидное соединение и/или продукт, образовавшийся в результате разложения оксигидроксида в процессе горения композиции резаного наполнителя, находится в виде наночастиц, средний размер которых предпочтительно составляет менее чем около 500 нм, более предпочтительно менее чем около 100 нм, более предпочтительно менее чем около 50 нм и наиболее предпочтительно менее чем около 5 нм.

Различные признаки и преимущества изобретения будут понятнее из нижеследующего подробного описания, приведенного в связи с сопровождающими чертежами.

Фиг. 1 - график температурной зависимости свободной энергии Гиббса и энтальпии для реакции окисления монооксида углерода с образованием диоксида углерода.

Фиг. 2 - график температурной зависимости превращения диоксида углерода в монооксид углерода в результате взаимодействия с углеродом.

Фиг. 3 - график сравнения изменения энергии Гиббса разных взаимодействий между углеродом, кислородом, монооксидом углерода, диоксидом углерода и газообразным водородом.

Фиг. 4 - график процента превращения диоксида углерода в монооксид углерода при разных температурах в результате взаимодействия с углеродом и водородом, соответственно.

Фиг. 5 - график изменения энергии Гиббса для некоторых реакций, в которых участвуют Fe(III) и/или монооксид углерода.

Фиг. 6 - график превращения монооксида углерода в диоксид углерода в результате взаимодействия с Fe₂O₃ и Fe₃O₄, соответственно, при разных температурах.

Фиг. 7 - график изменения энергии Гиббса для разложения FeOОН при разных температурах.

Фиг. 8 - график изменения энтальпии для разложения FeOОН и восстановления Fe₂O₃, соответственно, при разных температурах.

Фиг. 9 - сравнение каталитической активности наночастиц Fe₂O₃ (NANOCAT[®] Superfine Iron Oxide (SFIO) от MACH1, Inc., King of Prussia, PA) со средним размером частиц приблизительно 3 нм и порошкообразного Fe₂O₃ (от Aldrich Chemical Company) со средним размером частиц приблизительно 5 мкм.

Фиг. 10 - зона горения сигареты в процессе курения (где наночастицы Fe₂O₃ действуют как окислитель) и область пиролиза сигареты в процессе курения (где наночастицы Fe₂O₃ действуют как катализатор), а также соответствующие реакции, происходящие в данных участках.

Фиг. 11A - зона горения, зона пиролиза/возгонки и зона конденсации/фильтрации, а на фиг. 11B, 11C и 11D приведены относительные уровни кислорода, диоксида углерода и монооксида углерода, соответственно, вдоль всей длины сигареты в процессе курения.

Фиг. 12 - схема кварцевого реактора в виде трубки.

Фиг. 13 - график температурной зависимости получения монооксида углерода, диоксида углерода и кислорода при использовании наночастиц Fe₂O₃ в качестве катализатора окисления монооксида углерода до диоксида углерода под действием кислорода.

Фиг. 14 - график относительного производства монооксида углерода, диоксида углерода и кислорода при использовании наночастиц Fe₂O₃ в качестве окислителя во взаимодействии Fe₂O₃ с монооксидом углерода с получением диоксида углерода и FeO.

Фиг. 15A и 15B - порядки реакций монооксида углерода и диоксида углерода с использованием Fe₂O₃ в качестве катализатора.

Фиг. 16 - график результатов измерения энергии активации и предэкспоненциального фактора для взаимодействия монооксида углерода с кислородом с получением диоксида углерода при использовании в качестве катализатора наночастиц Fe₂O₃.

Фиг. 17 - график температурной зависимости степени превращения монооксида углерода для скоростей потока 300 и 900 мл/мин, соответственно.

Фиг. 18 - график результатов исследований загрязнения и инактивации при использовании воды, где кривая 1 соответствует наличию 3% H_2O , а кривая 2 соответствует отсутствию H_2O .

Фиг. 19 - вид реактора в виде трубки, моделирующего сигарету для оценки разных катализаторов и предшественников катализаторов.

Фиг. 20 - график относительных количеств монооксида углерода и диоксида углерода, полученных в отсутствие катализатора.

Фиг. 21 - график относительных количеств монооксида углерода и диоксида углерода, полученных в присутствии катализатора наночастиц Fe_2O_3 .

Данное изобретение предлагает композиции резаного наполнителя сигареты, способы получения сигарет и способы курения сигарет, которые включают применение оксигидроксидного соединения, которое может разлагаться в процессе курения с образованием по меньшей мере одного продукта, способного действовать как окислитель, превращая монооксид углерода в диоксид углерода, и/или как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода. Данное изобретение позволяет уменьшить количество монооксида углерода в дыме основного потока, в результате чего уменьшается количество монооксида углерода, получаемое курильщиком и/или выделяемое в побочный дым.

Термин "дым основного потока" означает смесь газов, прошедших через табачный стержень и выходящих из конца фильтра, т.е. количество дыма, выходящее или втягиваемое из мундштучного конца сигареты в процессе ее курения. Дым основного потока содержит дым, втягиваемый как из горящего участка сигареты, так и через бумажную обертку сигареты.

Общее количество монооксида углерода, присутствующего в дыме основного потока и образующегося в процессе курения, является результатом сочетания трех основных процессов: термического разложения (около 30%), горения (около 36%) и восстановления диоксида углерода обуглившимся табачным листом (по меньшей мере 23%). Образование монооксида углерода в процессе термического разложения начинается при температуре около $180^{\circ}C$ и завершается при температуре около $1050^{\circ}C$ и в значительной степени определяется химической кинетикой. Образование монооксида углерода и диоксида углерода в процессе горения в значительной степени определяется диффузией кислорода к поверхности (k_a) и поверхностной реакцией (k_b). При $250^{\circ}C$ k_a и k_b примерно равны. При $400^{\circ}C$ реакция может контролироваться диффузией. Наконец, восстановление диоксида углерода обуглившимся табачным листом или углем происходит при температуре около $390^{\circ}C$ и выше. Помимо компонентов табака, двумя наиболее важными факторами, влияющими на образование и взаимодействие монооксида углерода и диоксида углерода, являются температура и концентрация кислорода.

Не желая связывать себя теорией, авторы полагают, что оксигидроксидные соединения разлагаются в условиях горения резаного наполнителя или курения сигареты с образованием соединений, выполняющих роль либо катализаторов, либо окислителей, участвующих в реакциях, происходящих в разных участках сигареты в процессе курения. В процессе курения в сигарете различают три разных участка: зону горения, зону пиролиза/возгонки и зону конденсации/фльтрации. "Зона горения" представляет собой зону горения сигареты, образующуюся в процессе курения сигареты, как правило, на поджигаемом конце сигареты. Температура в зоне горения варьирует от около 700 до около $950^{\circ}C$, а скорость нагревания может достигать $500^{\circ}C/c$. Концентрация кислорода в данном участке является низкой, так как он поглощается при горении табака с образованием монооксида углерода, диоксида углерода, паров воды и различных органических соединений. Данная реакция является сильно экзотермической, и образующееся при этом тепло переносится газом в зону пиролиза/возгонки. Низкая концентрация кислорода вместе с высокой температурой в зоне горения приводят к восстановлению диоксида углерода до монооксида углерода в результате взаимодействия с обуглившимся табаком. В зоне горения желательно использовать оксигидроксид, разлагающийся с образованием окислителя на месте, который превращает монооксид углерода в диоксид углерода в отсутствие кислорода. Реакция окисления начинается приблизительно при $150^{\circ}C$ и достигает максимальной активности при температуре выше чем около $460^{\circ}C$.

Далее, "зона пиролиза" - это зона, которая находится позади зоны горения, где температура варьирует от около 200 до около $600^{\circ}C$. Здесь образуется большая часть монооксида углерода. Основной реакцией в данном участке является пиролиз (т.е. термическое разложение) табака, в результате которого образуются монооксид углерода, диоксид углерода, компоненты дыма и уголь и который происходит с использованием тепла, образовавшегося в зоне горения. В данной зоне присутствует некоторое количество кислорода, следовательно, здесь желательно использовать оксигидроксид, который разлагается с образованием на месте катализатора окисления монооксида углерода до диоксида углерода. Каталитическая реакция начинается при $150^{\circ}C$ и достигает максимальной активности приблизительно при $300^{\circ}C$. В предпочтительном варианте катализатор, после использования в качестве катализатора, может сохранять также и способность к окислению, так что в зоне горения он может использоваться как окислитель.

Наконец, существует зона конденсации/фльтрации, где температура варьирует от окружающей до около $150^{\circ}C$. Основным процессом здесь является конденсация/фльтрация компонентов дыма. Некоторое количество монооксида углерода и диоксида углерода диффундирует из сигареты, а некоторое коли-

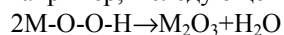
чество кислорода диффундирует в сигарету. Однако, как правило, содержание кислорода не восстанавливается до атмосферного.

В заявке США № 09/942881, поданной 31 августа 2001г., под названием "Oxidant/Catalyst Nanoparticles to Reduce Carbon Monoxide in the Mainstream Smoke of a Cigarette", описаны различные наночастицы окислителя/катализатора для уменьшения количества монооксида углерода в дыме основного потока. Описание данной заявки включено в настоящее описание путем ссылки. Хотя применение указанных катализаторов уменьшает количество монооксида углерода в дыме, вдыхаемом курильщиком в процессе курения, кроме того, желательно минимизировать или устранить загрязнение и/или инактивацию катализаторов, применяющихся в сигаретном наполнителе, особенно в случае длительного периода хранения. Потенциальным способом достижения этой цели является применение оксигидроксидного соединения для получения катализатора или окислителя на месте в процессе курения сигареты. Например, FeOOH разлагается с образованием Fe₂O₃ и воды при температуре, которая обычно достигается в процессе курения сигареты, например выше чем около 200°C.

Под "оксигидроксидом" подразумевается соединение, содержащее гидропероксидный фрагмент, т.е. -O-O-H. Примеры оксигидроксидов включают, не ограничиваясь этим, FeOOH, AlOOH и TiOOH. Можно использовать любое подходящее оксигидроксидное соединение, которое может разлагаться в температурных условиях, достигающихся в процессе курения сигареты, с образованием соединений, которые действуют как окислители и/или как катализаторы превращения монооксида углерода в диоксид углерода. В предпочтительном варианте из оксигидроксида получается продукт, который может действовать и как окислитель, превращая монооксид углерода в диоксид углерода, и как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода. Для получения данного эффекта также можно использовать комбинации оксигидроксидных соединений.

Предпочтительно, при выборе подходящего оксигидроксидного соединения следует учитывать такие факторы, как стабильность и сохранение активности в условиях хранения, низкую стоимость и коммерческую доступность. Предпочтительно, оксигидроксид должен быть неопасным веществом. Кроме того, предпочтительно, чтобы оксигидроксидное соединение в процессе курения не вступало во взаимодействие с образованием нежелательных побочных продуктов или не приводило к их образованию.

Предпочтительные оксигидроксидные соединения являются стабильными, когда они присутствуют в композиции резаного наполнителя или в сигаретах при обычной (комнатной) температуре и обычном давлении, а также при длительном хранении. Предпочтительные оксигидроксидные соединения включают в себя неорганические оксигидроксидные соединения, которые разлагаются во время курения сигареты с образованием оксидов металлов. Например, в следующей реакции M обозначает металл:



Необязательно, можно использовать один или несколько оксигидроксидов в виде смесей или в виде комбинации, в которой оксигидроксиды могут представлять собой разные химические объекты или разные формы одних и тех же оксигидроксидов металлов. Предпочтительные оксигидроксидные соединения включают, не ограничиваясь этим, FeOOH, AlOOH, TiOOH и их смеси, причем особенно предпочтительным является FeOOH. Другие предпочтительные оксигидроксидные соединения включают соединения, способные к разложению с образованием по меньшей мере одного продукта, выбранного из группы, состоящей из Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ и их смесей. Особенно предпочтительные оксигидроксиды включают FeOOH, особенно в виде α-FeOOH (гетита); однако, можно также использовать другие формы FeOOH, такие как γ-FeOOH (лепидокрокит), β-FeOOH (акаганеит) и δ'-FeOOH (фероксигит). Другие предпочтительные оксигидроксиды включают γ-AlOOH (бомит) и α-AlOOH (диаспор). Оксигидроксидное соединение можно получить подходящим методом или от коммерческого поставщика, такого как Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin.

FeOOH является предпочтительным, так как в результате его термического разложения образуется Fe₂O₃. Fe₂O₃ является предпочтительным катализатором/окислителем, потому что известно, что он не продуцирует никаких нежелательных продуктов, а после реакции просто восстанавливается до FeO или Fe. Кроме того, если Fe₂O₃ используется в качестве окислителя/катализатора, он не превращается в экологически вредное вещество. Можно также избежать применения драгоценных металлов, так как и Fe₂O₃, и наночастицы Fe₂O₃ являются легкодоступными и дешевыми. Кроме того, Fe₂O₃ может действовать и как окислитель, превращая монооксид углерода в диоксид углерода, и как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода.

Чтобы обеспечить эффективное окисление и/или катализ, при выборе оксигидроксидного соединения следует учитывать различные термодинамические соображения, очевидные для специалиста в данной области. Для справки, на фиг. 1 приведен термодинамический анализ зависимости свободной энергии Гиббса и энтальпии от температуры для реакции окисления монооксида углерода до диоксида углерода. На фиг. 2 показана температурная зависимость процента превращения диоксида углерода в монооксид углерода в результате взаимодействия с углеродом.

Для анализа предельных значений соответствующих реакций и их зависимости от температуры можно использовать следующие термодинамические уравнения.

При $p=1$ атм

$C_p = a + b \cdot y + c \cdot y^2 + d \cdot y^3$, в Дж/(моль·К)

$H = 10^3 [H^\ddagger + a \cdot y + (b/2) \cdot y^2 - c \cdot y^{-1} + (d/3) \cdot y^3]$, в Дж/моль

$S = S^\ddagger + a \cdot \ln(T/K) + b \cdot y - (c/2) \cdot y^2 + (d/2) \cdot y^3$, в Дж/(моль·К)

$G = 10^3 [H^\ddagger - S^\ddagger \cdot y - a \cdot y \cdot \ln(T-1) - (b/2) \cdot y^2 - (c/2) \cdot y^{-1} - (d/6) \cdot y^3]$, в Дж/моль

где $y = 10^{3+T}$

Константу уравнения K_c можно рассчитать из ΔG :

$K_c = \exp[-\Delta G / (R \cdot T)]$.

Для некоторых реакций и процента превращения α можно рассчитать из K_c .

Таблица 1

Термодинамические параметры и константы

	A	B	C	d	H^\ddagger	S^\ddagger
C (графит)	0,109	38,940	-0,146	-17,385	-2,101	-6,546
CO (газо- образный)	30,962	2,439	-0,280		-120,809	18,937
CO ₂ (газо- образный)	51,128	4,368	-1,469		-413,886	-87,937
O ₂ (газо- образный)	29,154	6,477	-0,184	-1,017	-9,589	36,116
FeO (твердый)	48,794	8,372	-0,289		-281,844	-222,719
Fe ₃ O ₄ (твердый)	91,558	201,970			-1151,755	-435,650
Fe ₂ O ₃ (твердый)	98,278	77,818	-1,485		-861,153	-504,059
FeOОН (твердый)	49,371	83,680			-576,585	-245,871
H ₂ O (пар)	34,376	7,841	-0,423		-253,871	-11,75
H ₂ (газо- образный)	26,882	3,568	0,105		-7,823	-22,966

На фиг. 3 сравниваются изменения энергии Гиббса для разных реакций с участием углерода, монооксида углерода, диоксида углерода и кислорода. Как показано на графике, и реакция окисления углерода до монооксида углерода, и реакция окисления монооксида углерода до диоксида углерода являются термодинамически выгодными. Окисление углерода до диоксида углерода является более выгодным в соответствии с ΔG реакцией. Окисление монооксида углерода до диоксида углерода также является очень выгодным. Следовательно, если бы в зоне горения кислород присутствовал в достаточном количестве, то доминирующим продуктом был бы диоксид углерода. Как показано на фиг. 3, в условиях дефицита кислорода диоксид углерода может восстанавливаться до монооксида углерода в результате взаимодействия с углеродом. Существует также возможность восстановления диоксида углерода до монооксида углерода под действием водорода, который образуется в процессе горения.

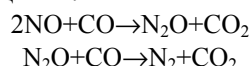
На фиг. 4 приводится процент превращения диоксида углерода в монооксид углерода в результате взаимодействия с углеродом и водородом, соответственно, в условиях дефицита кислорода, при разных температурах. Восстановление диоксида углерода в результате взаимодействия с углеродом начинается приблизительно при 700 К, что хорошо совпадает с экспериментальными наблюдениями, проводимыми приблизительно при 400°C. В зоне горения, где температура составляет примерно 800°C, как показано на фиг. 4, приблизительно 80% диоксида углерода восстанавливается до монооксида углерода. Хотя диоксид углерода может восстанавливаться газообразным водородом, маловероятно, что данная реакция имеет место, так как газообразный водород быстро диффундирует из сигареты.

На фиг. 5-8 показан эффект применения в сигаретах соединений железа в качестве окислителей и/или катализаторов окисления монооксида углерода до диоксида углерода. Как показано на фиг. 5, окисление монооксида углерода до диоксида углерода энергетически выгодно в случае применения Fe_2O_3 даже при комнатной температуре. При более высокой температуре окисление углерода Fe_2O_3 также становится энергетически выгодным. Подобные тенденции наблюдаются для взаимодействий Fe_3O_4 с углеродом и монооксидом углерода, но, как правило, реакции с Fe_3O_4 энергетически менее выгодны, чем реакции с Fe_2O_3 . Конкуренция углерода с монооксидом углерода не должна быть значительной, так как взаимодействие с углеродом - это реакция твердого вещества с твердым веществом, которая обычно протекает только при очень высокой температуре.

На фиг. 6 показана температурная зависимость превращения монооксида углерода в диоксид углерода. В присутствии Fe_2O_3 процент превращения монооксида углерода в диоксид углерода может достигать почти 100% в широком интервале температур, начиная с температуры окружающей среды. Fe_3O_4 является менее эффективным. Для поддержания высокой активности желательнее использовать свежеполученный Fe_2O_3 . Возможным способом достижения этой цели является генерирование Fe_2O_3 на месте из оксигидроксида железа, такого как FeOOH . Хотя FeOOH стабилен при температуре окружающей среды, при температуре близкой к 200°C он подвергается термическому разложению с образованием Fe_2O_3 и воды. Термодинамические расчеты подтверждают, что разложение является энергетически выгодным процессом, как показано на фиг. 7.

Другое преимущество применения в качестве окислителя FeOOH вместо Fe_2O_3 состоит в том, что разложение FeOOH является эндотермическим процессом в широком интервале температур, как показано на фиг. 8. Таким образом, при разложении поглощается больше тепла, чем образуется при восстановлении Fe_2O_3 монооксидом углерода. В результате происходит небольшое уменьшение температуры в зоне горения, что также вносит вклад в уменьшение концентрации монооксида углерода в дыме основного потока.

В процессе горения в дыме, вдыхаемом курильщиком, также образуется NO в концентрации, составляющей приблизительно 0,45 мг/сигарета. Однако NO может восстанавливаться монооксидом углерода в соответствии со следующими реакциями:



Оксид железа либо в восстановленной форме Fe_3O_4 , либо в окисленной форме Fe_2O_3 , при температуре около 300°C в двух данных реакциях действует как хороший катализатор. Следовательно, добавление оксида железа или его образование на месте в сигарете в процессе курения потенциально может также минимизировать концентрацию NO в дыме основного потока.

В предпочтительном воплощении данного изобретения оксигидроксидное соединение и/или продукт, образовавшийся в результате разложения оксигидроксида в процессе горения или курения, находится в виде наночастиц. Под "наночастицами" подразумеваются частицы, средний размер которых меньше микрона. Предпочтительно средний размер частиц меньше чем приблизительно 500 нм, более предпочтительно меньше чем приблизительно 100 нм, еще более предпочтительно меньше чем приблизительно 50 нм и наиболее предпочтительно меньше чем приблизительно 5 нм. Предпочтительно оксигидроксидное соединение и/или продукт, образовавшийся в результате разложения оксигидроксида в процессе горения или курения, имеет площадь поверхности приблизительно от 20 до 400 $\text{m}^2/\text{г}$ или более предпочтительно приблизительно от 200 до 300 $\text{m}^2/\text{г}$.

На фиг. 9 сравнивается каталитическая активность наночастиц Fe_2O_3 (NANOCAT[®] Superfine Iron Oxide (SFIO) от MACH1, Inc., King of Prussia, PA) со средним размером частиц приблизительно 3 нм и порошкообразного Fe_2O_3 (от Aldrich Chemical Company) со средним размером частиц приблизительно 5 мкм. Наночастицы Fe_2O_3 позволяют получить гораздо более высокий процент превращения монооксида углерода в диоксид углерода, чем частицы Fe_2O_3 , со средним размером приблизительно 5 мкм. Таких результатов можно достичь, используя частицы FeOOH , которые разлагаются в процессе курения с образованием наночастиц Fe_2O_3 на месте.

Как схематически показано на фиг. 10, наночастицы Fe_2O_3 действуют как катализатор в зоне пиролиза и как окислитель в зоне горения. На фиг. 11А показаны различные температурные зоны в зажженной сигарете, а на фиг. 11В, 11С и 11D приведены относительные количества кислорода, диоксида углерода и монооксида углерода для каждой зоны сигареты в процессе курения. Двойное действие окислитель/катализатор и температурный интервал реакции делают Fe_2O_3 предпочтительным окислителем/катализатором, образующимся на месте. Кроме того, в процессе курения сигареты Fe_2O_3 можно использовать вначале как катализатор (т.е., в зоне пиролиза), а затем как окислитель (т.е., в зоне горения).

Для дополнительного исследования термодинамики и кинетики разных катализаторов было проведено несколько экспериментов с использованием кварцевого реактора в виде трубки. Данные реакции описываются следующим кинетическим уравнением:

$$\ln(1-x) = -A_0 e^{-(E_a/RT)} \cdot (s \cdot 1/F),$$

в котором присутствуют следующие переменные:

x - процент монооксида углерода, превращенного в диоксид углерода;

A_0 - предэкспоненциальный фактор, $5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$;
 R - газовая постоянная, $1,987 \times 10^{-3} \text{ ккал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;
 E_a - энергия активации, $14,5 \text{ ккал}/\text{моль}$;
 s - поперечное сечение трубки, $0,622 \text{ см}^2$;
 l - длина катализатора, $1,5 \text{ см}$;
 F - скорость потока, $\text{см}^3/\text{с}$.

Схема кварцевого реактора в виде трубки, пригодного для таких исследований, приведена на фиг. 12. С одной стороны реактора можно ввести гелий, смеси кислород/гелий и/или монооксид углерода/гелий. В реактор помещают кварцевую вату, обсыпанную катализатором или предшественником катализатора, например Fe_2O_3 или FeOOH . Продукты выходят из другого конца реактора, который включает в себя выпускное отверстие и капиллярную линию, соединенную с масс-спектрометром Quadrupole ("QMS"). Таким образом можно определять относительные количества продуктов для разных условий реакции.

На фиг. 13 приведен график зависимости интенсивности QMS от температуры для анализа, в котором наночастицы Fe_2O_3 используются в качестве катализатора взаимодействия монооксида углерода с кислородом с получением диоксида углерода. В данном анализе приблизительно 82 мг наночастиц Fe_2O_3 загружают в кварцевый реактор в виде трубки. Монооксид углерода подается в потоке гелия с концентрацией 4% и скоростью потока приблизительно 270 мл/мин, кислород также подается в потоке гелия с концентрацией 21% и скоростью потока приблизительно 270 мл/мин. Скорость нагревания составляет приблизительно 12,1 К/мин. Как видно из данного графика, наночастицы Fe_2O_3 эффективно способствуют превращению монооксида углерода в диоксид углерода при температуре приблизительно выше 225°C.

На фиг. 14 приведен график зависимости интенсивности QMS от времени для анализа, в котором наночастицы Fe_2O_3 исследуются как окислитель в реакции взаимодействия Fe_2O_3 с монооксидом углерода с получением диоксида углерода и FeO . В данном анализе приблизительно 82 мг наночастиц Fe_2O_3 загружают в кварцевый реактор в виде трубки. Монооксид углерода подается в потоке гелия с концентрацией 4% и скоростью потока приблизительно 270 мл/мин, а скорость нагревания составляет приблизительно 137 К/мин с максимальной температурой 460°C. Результаты, приведенные на фиг. 13 и 14, позволяют предположить, что наночастицы Fe_2O_3 эффективно способствуют превращению монооксида углерода в диоксид углерода в условиях, подобных имеющим место в процессе курения сигареты.

На фиг. 15А и 15В приведены графики, демонстрирующие порядки реакций монооксида углерода и диоксида углерода с использованием Fe_2O_3 в качестве катализатора. На фиг. 16 приведены результаты измерения энергии активации и предэкспоненциального фактора для взаимодействия монооксида углерода с кислородом с получением диоксида углерода при использовании в качестве катализатора наночастиц Fe_2O_3 . Данные по энергии активации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты измерения энергии активации и предэкспоненциального фактора

	Скорость потока (мл/мин)	CO%	O ₂	A ₀ (s ⁻¹)	E _a ккал/мол
1	300	1,32	1,34	$1,8 \times 10^7$	14,9
2	900	1,32	1,34	$8,2 \times 10^6$	14,7
3	1000	3,43	20,6	$2,3 \times 10^6$	13,5
4	500	3,43	20,6	$6,6 \times 10^6$	14,3
5	250	3,42	20,6	$2,2 \times 10^7$	15,3
AVG				5×10^6	14,5
Отнесение					
1	Газо- образная фаза				39,7
2	2% Au/TiO ₂				7,6
3	2,2% Pd/Al ₂ O ₃				9,6

На фиг. 17 показана температурная зависимость степени превращения монооксида углерода с использованием 50 мг наночастиц Fe_2O_3 в качестве катализатора в кварцевом реакторе в виде трубки для скоростей потока 300 и 900 мл/мин, соответственно.

На фиг. 18 приведены результаты исследований загрязнения и инактивации при использовании воды с 50 мг наночастиц Fe_2O_3 в качестве катализатора в кварцевом реакторе в виде трубки. Как видно из графика, по сравнению с кривой 1 (отсутствие воды) присутствие до 3% воды (кривая 2) оказывает ее некоторое влияние на способность наночастиц Fe_2O_3 превращать монооксид углерода в диоксид углерода.

На фиг. 19 показан реактор в виде трубки, моделирующий сигарету для оценки разных катализаторов из наночастиц. В табл. 3 сравниваются данные по отношению монооксида углерода к диоксиду углерода и проценту выработки кислорода при использовании наночастиц Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Таблица 3

Сравнение наночастиц Al_2O_3 и Fe_2O_3		
Наночастица	CO/CO ₂	Выработка O ₂ (%)
Отсутствует	0,51	48
Al_2O_3	0,40	60
Fe_2O_3	0,23	100

В отсутствие наночастиц отношение монооксида углерода к диоксиду углерода составляет приблизительно 0,51, а процент выработки кислорода составляет приблизительно 48%. Данные, приведенные в табл. 3, демонстрируют улучшение, получаемое при использовании наночастиц. Отношение монооксида углерода к диоксиду углерода уменьшается до 0,40 и 0,23 для наночастиц Al_2O_3 и Fe_2O_3 , соответственно. Выработка кислорода уменьшается до 60% и 100% для наночастиц Al_2O_3 и Fe_2O_3 , соответственно.

На фиг. 20 приведен график зависимости интенсивности QMS от температуры для анализа, в котором определяются количество монооксида углерода и продукция диоксида углерода в отсутствие катализатора. На фиг. 21 приведен график зависимости интенсивности QMS от температуры для анализа, в котором определяются количество монооксида углерода и продукция диоксида углерода при использовании наночастиц Fe_2O_3 в качестве катализатора. Как можно видеть из сравнения фиг. 20 и фиг. 21, в присутствии наночастиц Fe_2O_3 отношение диоксида углерода к монооксиду углерода увеличивается, а количество присутствующего монооксида углерода уменьшается.

Как описано выше, оксигидроксидные соединения могут быть размещены по всей длине табачного стержня путем распределения в табаке или включения их в резаный наполнитель с помощью подходящего способа. Оксигидроксидные соединения могут находиться в виде порошка или в растворе в виде, например, дисперсии. В предпочтительном способе оксигидроксидные соединения в виде сухого порошка подсыпают в резаный наполнитель. Оксигидроксидные соединения также могут присутствовать в виде раствора или дисперсии, в данном случае их распыляют на резаный наполнитель. Альтернативно, табачный лист можно покрыть раствором, содержащим оксигидроксидные соединения. Оксигидроксидные соединения также можно добавить к исходному материалу резаного наполнителя, подаваемого в сигаретную машину, или их можно добавить к табачному стержню перед оборачиванием сигаретного стержня сигаретной бумагой.

Предпочтительно, оксигидроксидные соединения распределяют в сигарете в области табачного стержня и, возможно, в сигаретном фильтре. Распределяя оксигидроксидные соединения по всему табачному стержню, можно уменьшить количество монооксида углерода во всей сигарете, особенно в зоне горения и в зоне пиролиза.

Требуемое количество оксигидроксидного соединения можно определить обычными методами. Предпочтительно, продукт, образующийся при разложении оксигидроксида в процессе горения композиции резаного наполнителя, присутствует в количестве, эффективном для превращения по меньшей мере 50% монооксида углерода в диоксид углерода. Предпочтительно, количество оксигидроксида составляет приблизительно от нескольких миллиграммов, например 5 мг/сигарету, до около 200 мг/сигарету. Более предпочтительно, количество оксигидроксида составляет от около 40 до около 100 мг/сигарету.

Один из вариантов данного изобретения относится к композиции резаного наполнителя, содержащей табак и по меньшей мере одно оксигидроксидное соединение, как описано выше, которое способно действовать как окислитель, превращая монооксид углерода в диоксид углерода, и/или как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода. В качестве резаного наполнителя можно использовать любую подходящую табачную смесь. Примеры подходящих табачных материалов включают табак огневой сушки, Барли, Мэриленд или восточный табак, табак редких или специальных видов, а также их смеси. Табачный материал может быть предоставлен в виде табачного листа; обработанных табачных материалов, таких как увеличенный в объеме или расширенный табак, обработанные табачные стебли, такие как резаные-скрученные или резаные-вспученные стебли, восстановленные табачные материалы или их смеси. Данное изобретение также можно осуществить с использованием заменителей табака.

В производстве сигарет табак обычно используют в виде резаного наполнителя, т.е. в виде нарезанных полос или лент, ширина которых варьирует приблизительно от 1/10 до 1/20 дюйма, или даже 1/40 дюйма. Длина лент варьирует приблизительно от 0,25 до 3,0 дюймов. Сигареты могут дополнительно содержать один или несколько ароматизаторов или другие добавки (например, горючие добавки, модификаторы горения, красители, связующие средства и др.), известные в данной области.

Другой вариант данного изобретения относится к сигарете, содержащей табачный стержень, причем табачный стержень включает резаный наполнитель, содержащий по меньшей мере одно оксигидроксидное соединение, как описано выше, которое может разлагаться в процессе курения с образованием продукта, способного действовать как окислитель, превращая монооксид углерода в диоксид углерода, и/или как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода. Следующий вариант данного изобретения относится к способу получения сигареты, предусматривающему (i) добавление оксигидроксидного соединения к резаному наполнителю, причем оксигидроксидное соединение может разлагаться в процессе курения сигареты с образованием продукта, способного действовать как окислитель, превращая монооксид углерода в диоксид углерода, и/или как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода; (ii) обработку резаного наполнителя, содержащего оксигидроксидное соединение, с помощью сигаретной машины с получением табачного стержня; и (iii) обертывание табачного стержня бумагой с получением сигареты.

Технология производства сигарет хорошо известна. Любую традиционную или модифицированную технологию производства сигарет можно использовать для включения в нее оксигидроксидных соединений. Полученные в результате сигареты могут быть произведены в соответствии с любой желаемой спецификацией с использованием стандартных или модифицированных способов получения сигарет и оборудования. Обычно композицию резаного наполнителя по изобретению необязательно объединяют с другими сигаретными добавками, обрабатывают с помощью сигаретной машины с получением табачного стержня, который затем обертывают сигаретной бумагой и, возможно, снабжают фильтром.

Длина сигарет по изобретению может варьировать от около 50 до около 120 мм. Как правило, длина обычной сигареты составляет около 70 мм, длина сигареты "King Size" составляет около 85 мм, длина сигареты "Super King Size" составляет около 100 мм и длина сигареты "Long" составляет около 120 мм. Длина окружности составляет от около 15 до около 30 мм в обхвате, предпочтительно около 25 мм. Плотность набивки, как правило, находится в интервале от около 100 до около 300 мг/см³, предпочтительно от 150 до около 275 мг/см³.

Следующий вариант изобретения относится к способам курения описанной выше сигареты, предусматривающим поджигание сигареты с образованием дыма и вдыхание дыма, где в процессе курения сигареты оксигидроксидное соединение может разлагаться с образованием соединения, которое действует как окислитель, превращая монооксид углерода в диоксид углерода, и/или как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода.

"Курение" сигареты означает нагревание или горение сигареты с образованием дыма, который можно вдыхать. Как правило, курение сигареты включает в себя поджигание одного конца сигареты и вдыхание сигаретного дыма через другой конец сигареты, в то время как содержащийся в ней табак подвергается реакции горения. Однако сигарету можно курить и другими способами. Например, сигарету можно курить путем ее нагревания и/или нагревания с помощью электрических нагревателей, как описано, например, в патентах США №№ 6053176; 5934289; 5934289, 5591368 или 5322075.

Хотя данное изобретение описано со ссылкой на предпочтительные воплощения, специалистам в данной области следует понимать, что могут быть осуществлены вариации и модификации. Считается, что такие вариации и модификации находятся в пределах объема и сущности изобретения, определенных в приложенной формуле изобретения.

Все указанные выше документы включены в данное описание путем ссылки во всей полноте в такой же степени, как если бы каждый отдельный документ был полностью включен в данное описание.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция резаного наполнителя, содержащая табак и FeOОН, причем в процессе горения композиции резаного наполнителя FeOОН способен разлагаться с образованием Fe₂O₃, способного действовать и как окислитель для превращения монооксида углерода в диоксид углерода, и как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода.

2. Композиция резаного наполнителя по п.1, дополнительно содержащая AlOОН и/или TiOОН.

3. Композиция резаного наполнителя по п.1, в которой FeOОН и/или указанный Fe₂O₃, образуемый при разложении FeOОН в процессе горения композиции резаного наполнителя, находится в виде наночастиц.

4. Композиция резаного наполнителя по п.1, дополнительно содержащая оксигидроксидное соединение, способное разлагаться в процессе горения композиции резаного наполнителя с образованием Al₂O₃ и/или TiO₂.

5. Композиция резаного наполнителя по п.1, в которой Fe₂O₃, образуемый при разложении FeOОН в процессе горения композиции резаного наполнителя, присутствует в количестве, эффективном для превращения по меньшей мере 50% монооксида углерода в диоксид углерода.

6. Композиция резаного наполнителя по п.1, в которой FeOON и/или Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе горения композиции резаного наполнителя, имеет средний размер частиц менее 500 нм.

7. Композиция резаного наполнителя по п.6, в которой FeOON и/или Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе горения композиции резаного наполнителя, имеет средний размер частиц менее 100 нм.

8. Композиция резаного наполнителя по п.7, в которой FeOON и/или Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе горения композиции резаного наполнителя, имеет средний размер частиц менее 50 нм.

9. Композиция резаного наполнителя по п.8, в которой FeOON и/или Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе горения композиции резаного наполнителя, имеет средний размер частиц менее 5 нм.

10. Сигарета, содержащая табачный стержень, причем табачный стержень содержит композицию резаного наполнителя, включающую табак и FeOON , причем в процессе курения сигареты FeOON способен разлагаться с образованием Fe_2O_3 , способного действовать и как окислитель для превращения монооксида углерода в диоксид углерода, и как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода.

11. Сигарета по п.10, в которой композиция резаного наполнителя дополнительно содержит AlOON и/или TiOON .

12. Сигарета по п.10, в которой FeOON и/или указанный Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе горения композиции резаного наполнителя, находится в виде наночастиц.

13. Сигарета по п.10, в которой композиция резаного наполнителя дополнительно содержит оксигидроксидное соединение, способное разлагаться в процессе курения сигареты с образованием Al_2O_3 и/или TiO_2 .

14. Сигарета по п.10, в которой Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе курения сигареты, присутствует в количестве, эффективном для превращения по меньшей мере 50% монооксида углерода в диоксид углерода.

15. Сигарета по п.10, в которой FeOON и/или указанный Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе курения сигареты, имеет средний размер частиц менее 500 нм.

16. Сигарета по п.15, в которой FeOON и/или указанный Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе курения сигареты, имеет средний размер частиц менее 100 нм.

17. Сигарета по п.16, в которой FeOON и/или указанный Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе курения сигареты, имеет средний размер частиц менее 50 нм.

18. Сигарета по п.17, в которой FeOON и/или указанный Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе курения сигареты, имеет средний размер частиц менее 5 нм.

19. Сигарета по п.10, в которой сигарета содержит от 5 до 200 мг FeOON на сигарету.

20. Сигарета по п.19, в которой сигарета содержит от 40 до 100 мг FeOON на сигарету.

21. Способ получения сигареты, предусматривающий:

(i) добавление FeOON к резаному наполнителю, причем FeOON способен разлагаться в процессе курения сигареты с образованием Fe_2O_3 , способного действовать и как окислитель для превращения монооксида углерода в диоксид углерода, и как катализатор превращения монооксида углерода в диоксид углерода;

(ii) обработку резаного наполнителя, содержащего оксигидроксидное соединение, с помощью сигаретной машины с получением табачного стержня; и

(iii) обертывание табачного стержня бумагой с получением сигареты.

22. Способ по п.21, в котором FeOON и/или указанный Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе горения композиции резаного наполнителя, находится в виде наночастиц.

23. Способ по п.22, в котором FeOON , используемый на стадии (i), и/или указанный Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе курения сигареты, имеет средний размер частиц менее 100 нм.

24. Способ по п.23, в котором FeOON , используемый на стадии (i), и/или указанный Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе курения сигареты, имеет средний размер частиц менее 50 нм.

25. Способ по п.24, в котором FeOON , используемый на стадии (i), и/или указанный Fe_2O_3 , образуемый при разложении FeOON в процессе курения сигареты, имеет средний размер частиц менее 5 нм.

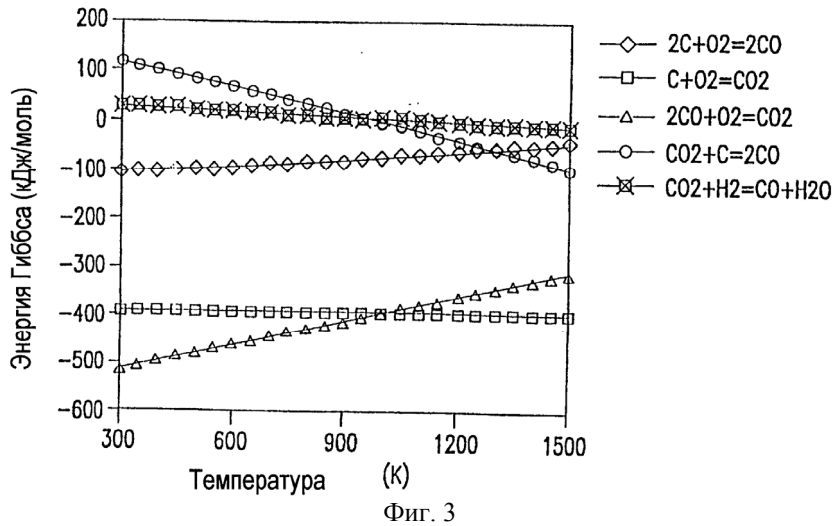
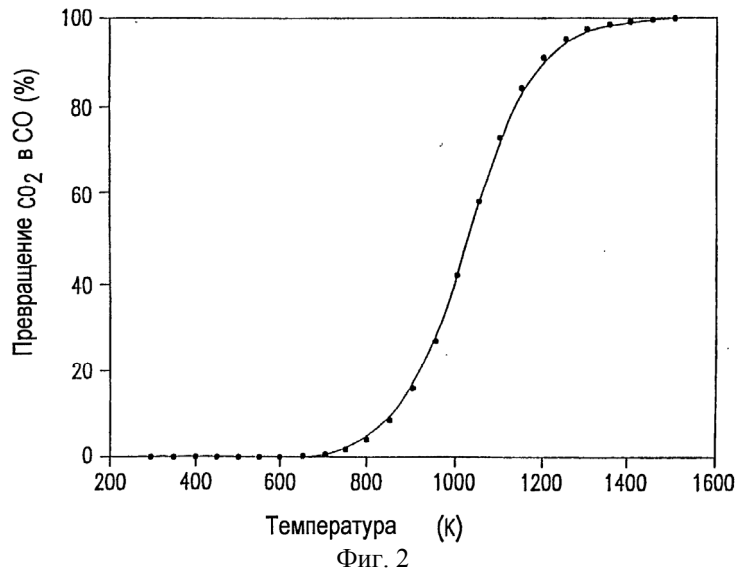
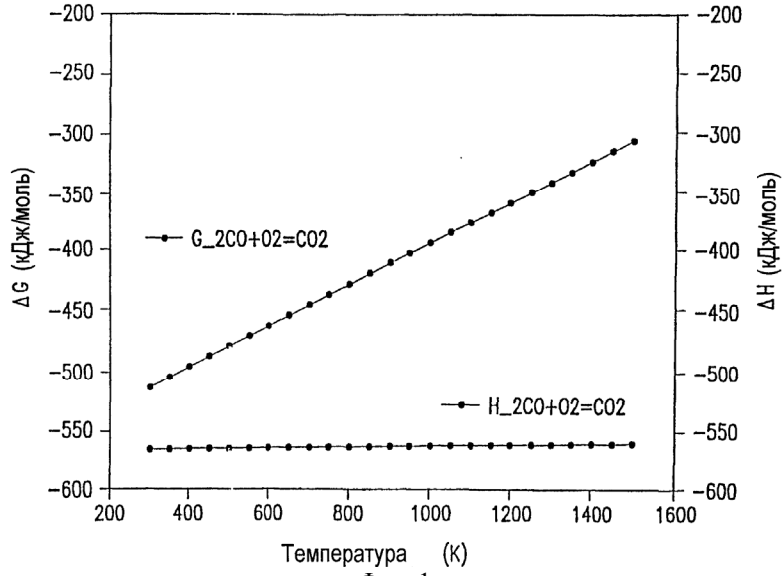
26. Способ по п.21, в котором полученная сигарета содержит от 5 до 200 мг FeOON на сигарету.

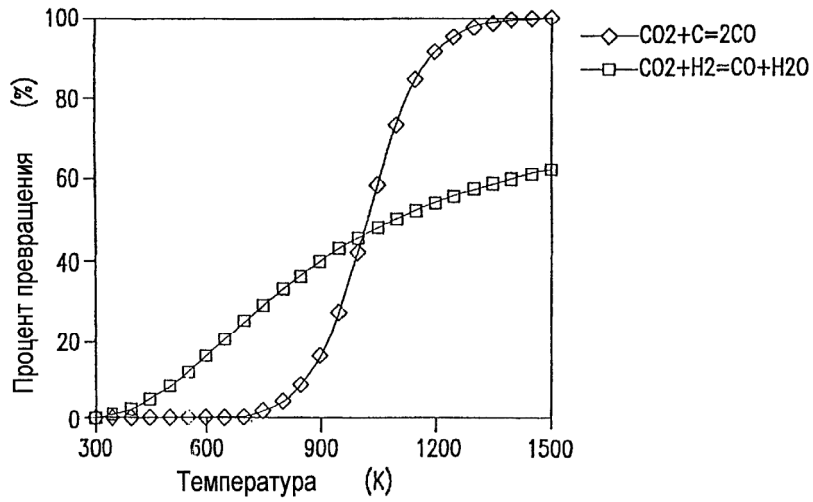
27. Способ по п.26, в котором полученная сигарета содержит от 40 до 100 мг FeOON на сигарету.

28. Способ по п.21, дополнительно предусматривающий добавление AlOON и/или TiOON к композиции резаного наполнителя на стадии (i).

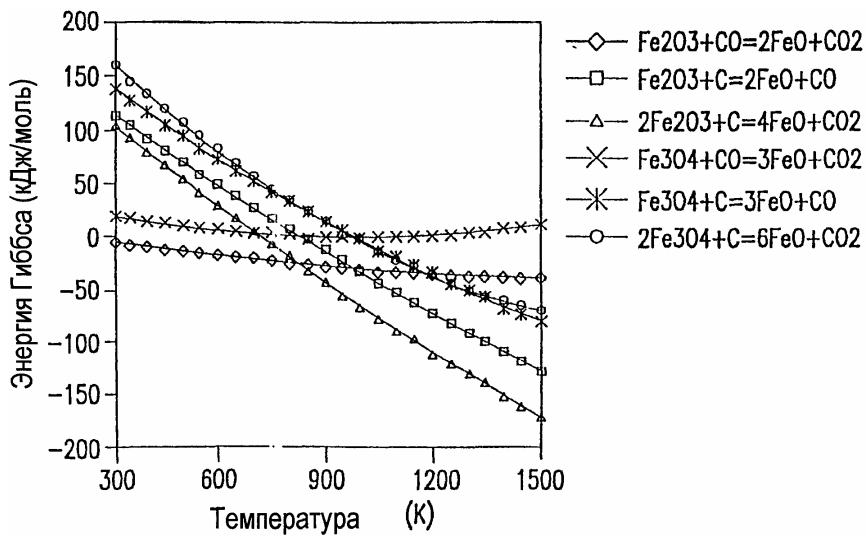
29. Способ по п.21, дополнительно предусматривающий добавление оксигидроксидного соединения, способного разлагаться с образованием Al_2O_3 и/или TiO_2 , к композиции резаного наполнителя на стадии (i).

30. Способ по п.23, в котором Fe_2O_3 , образуемый при разложении $FeOON$ в процессе курения сигареты, присутствует в количестве, эффективном для превращения по меньшей мере 50% монооксида углерода в диоксид углерода.

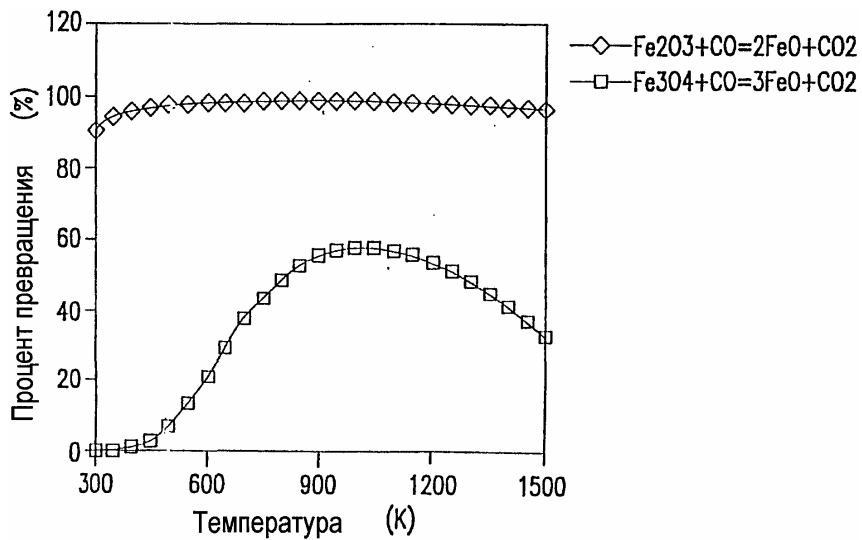




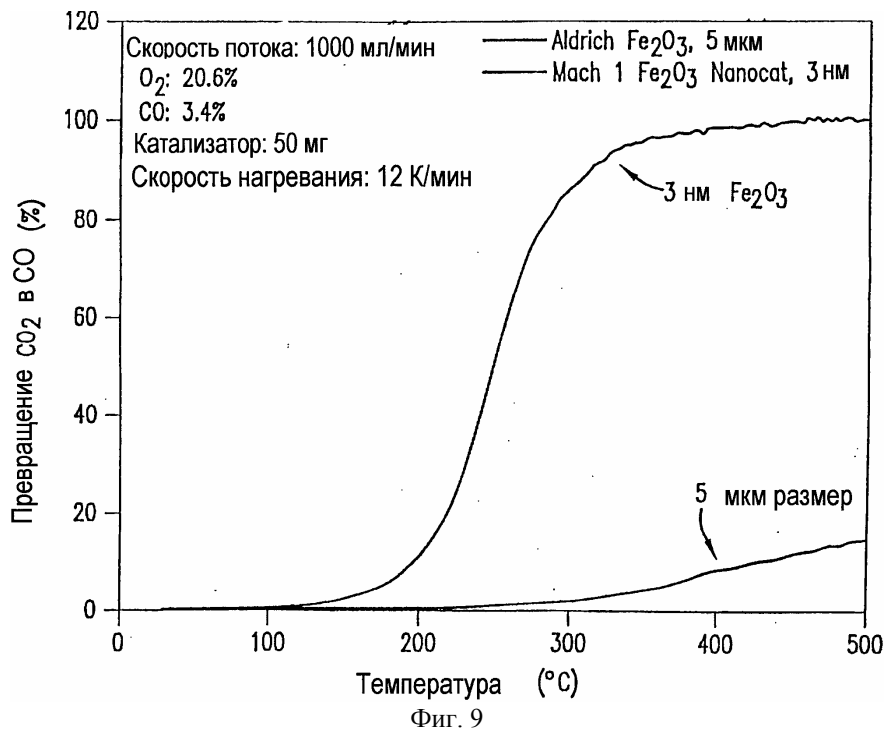
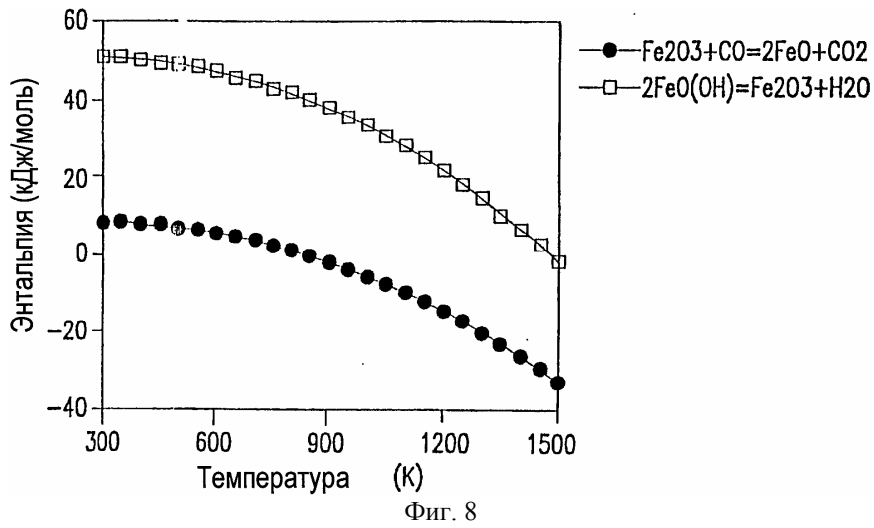
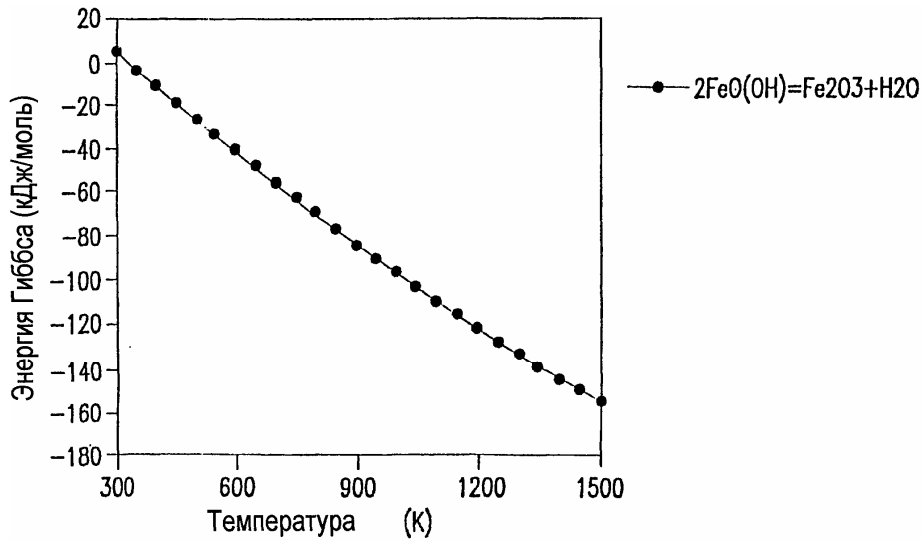
Фиг. 4

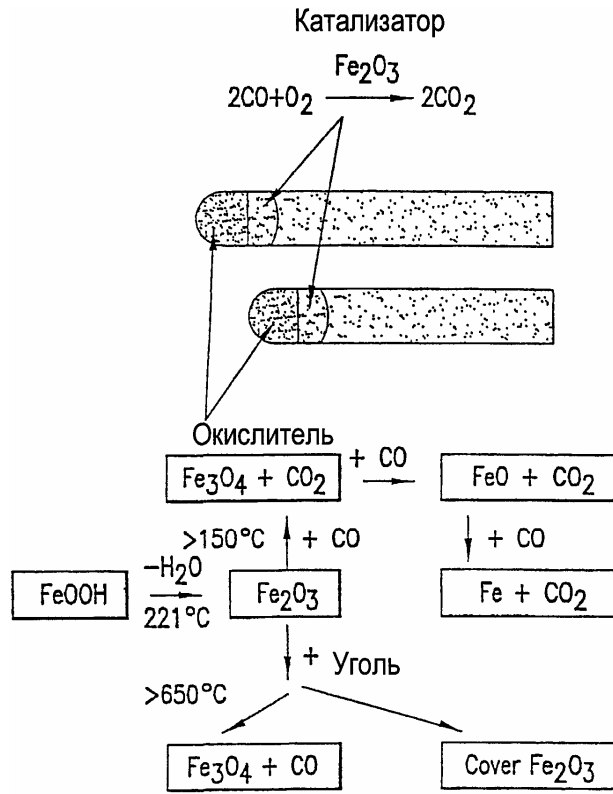


Фиг. 5

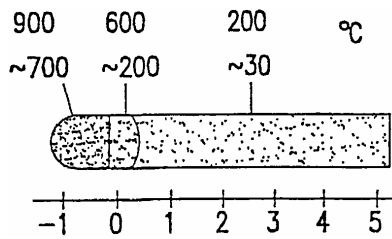


Фиг. 6

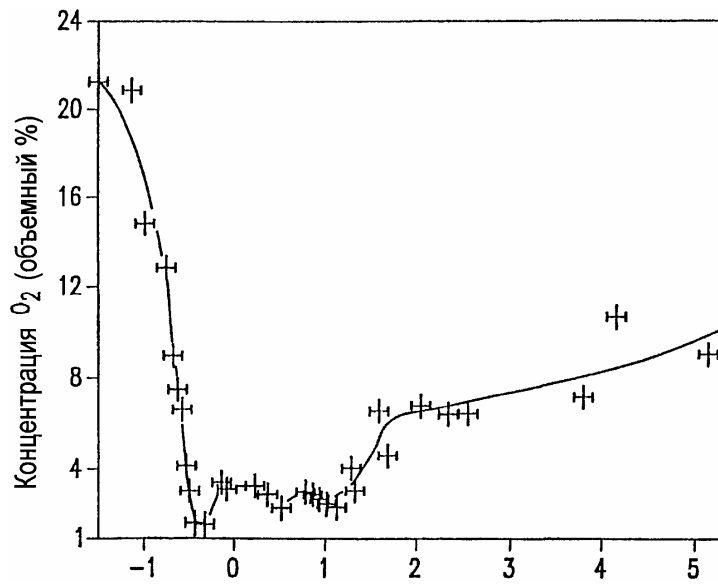




Фиг. 10



Фиг. 11А



Фиг. 11В

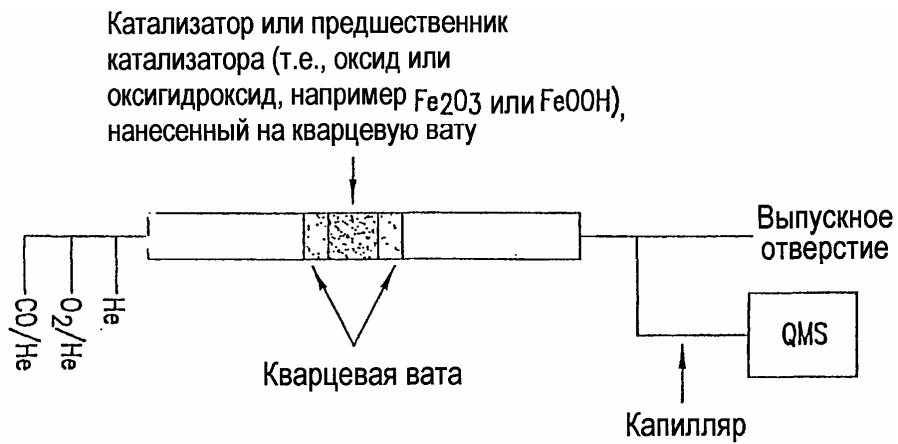
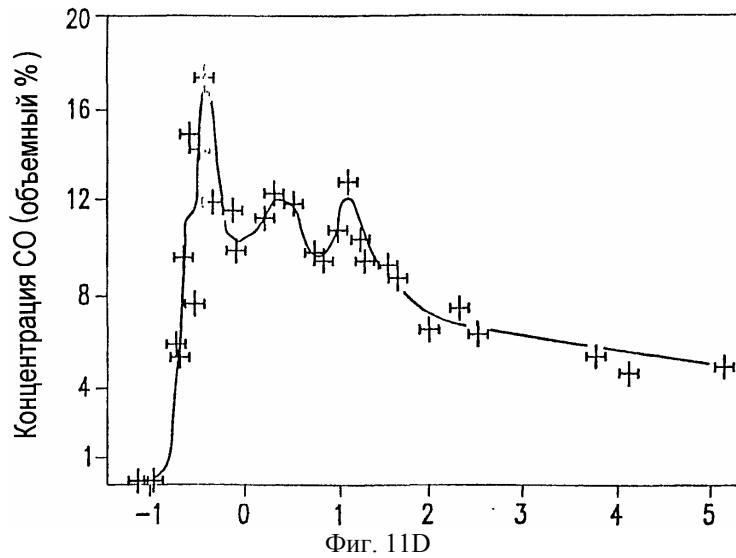
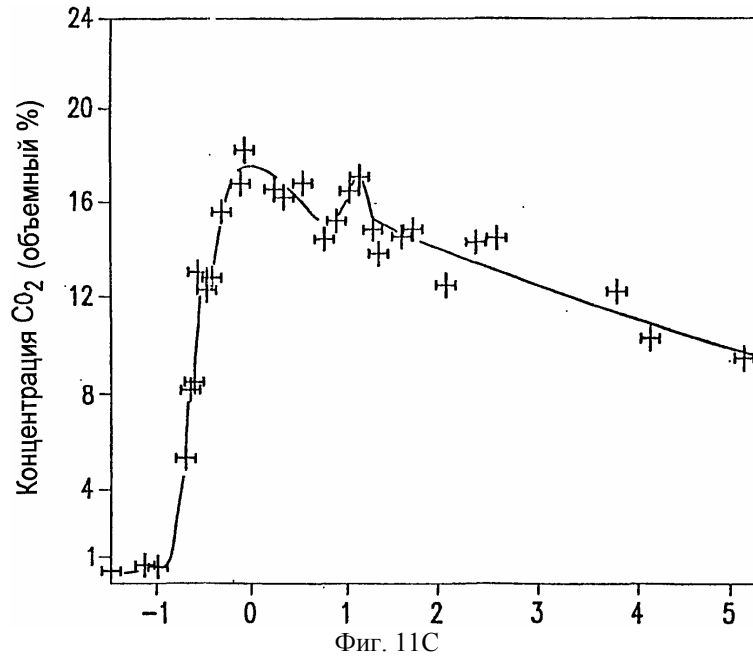
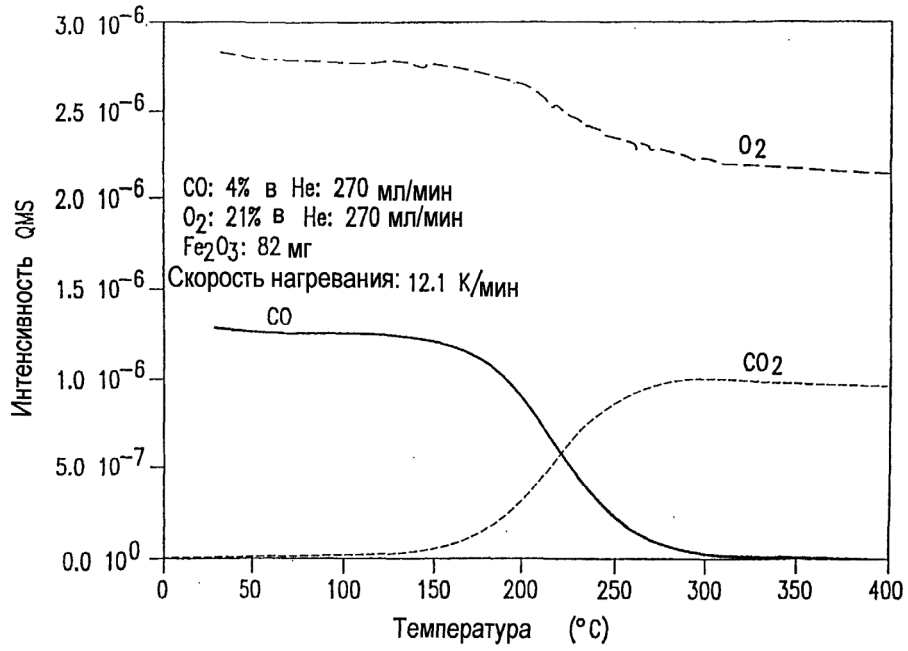
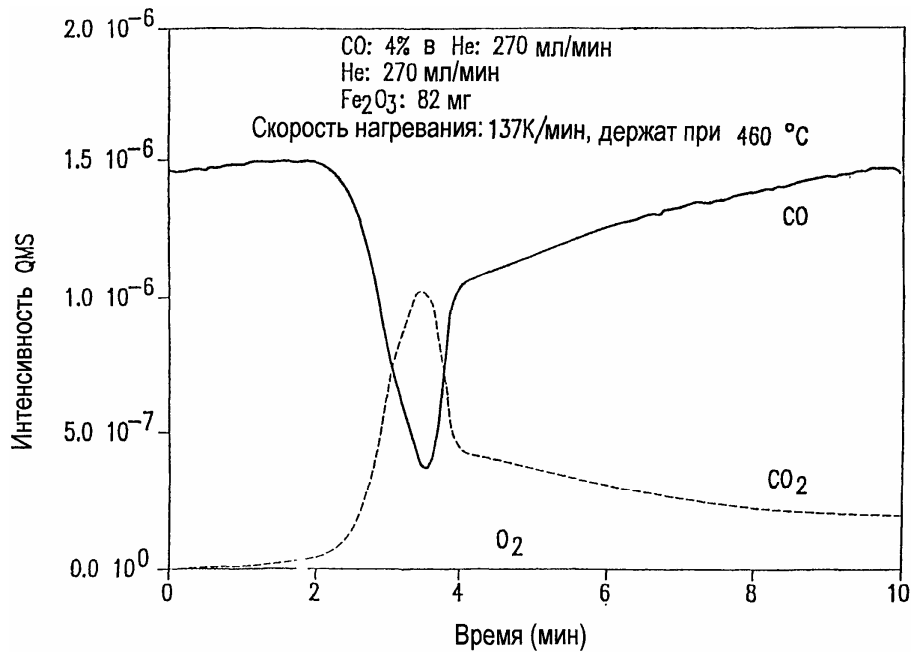


Схема кварцевого реактора в виде трубки

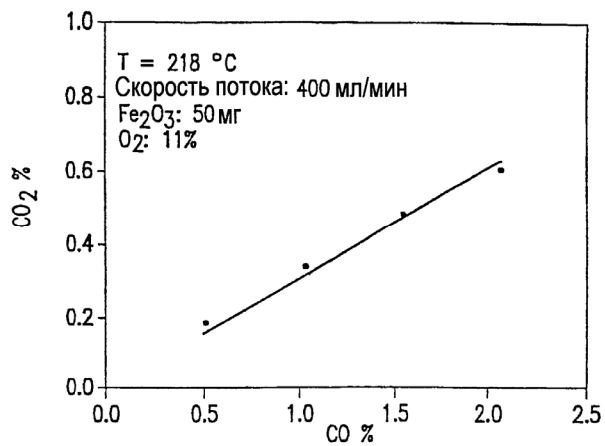
Фиг. 12



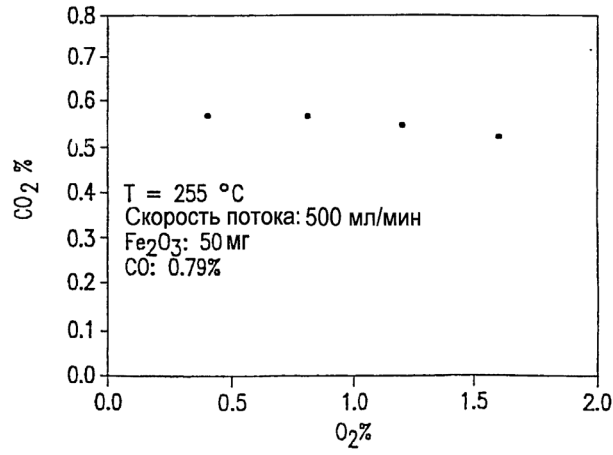
Фиг. 13



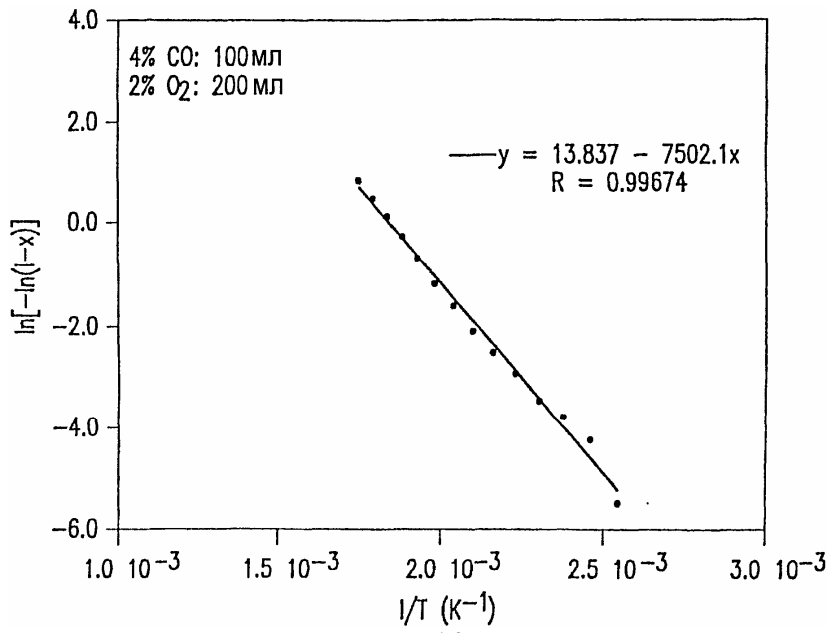
Фиг. 14



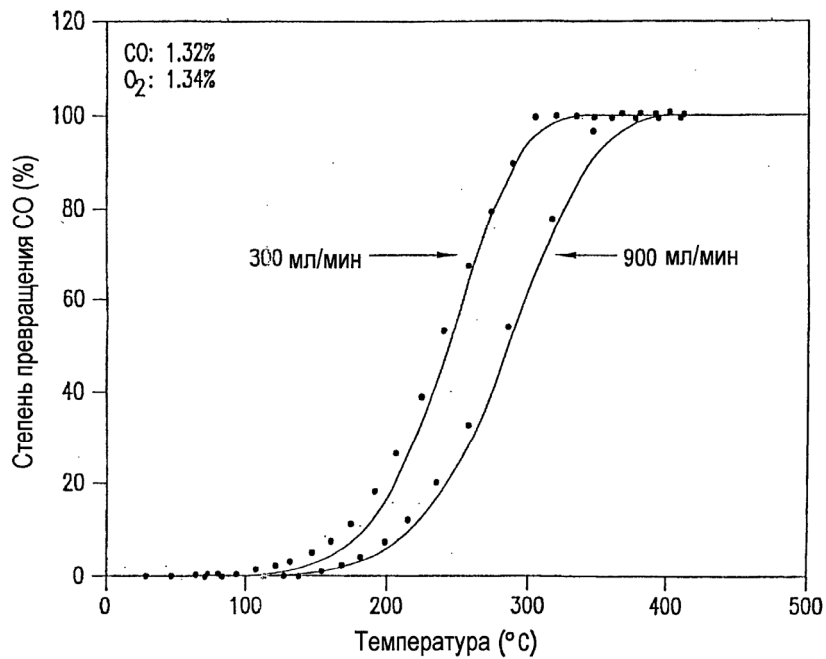
Фиг. 15А



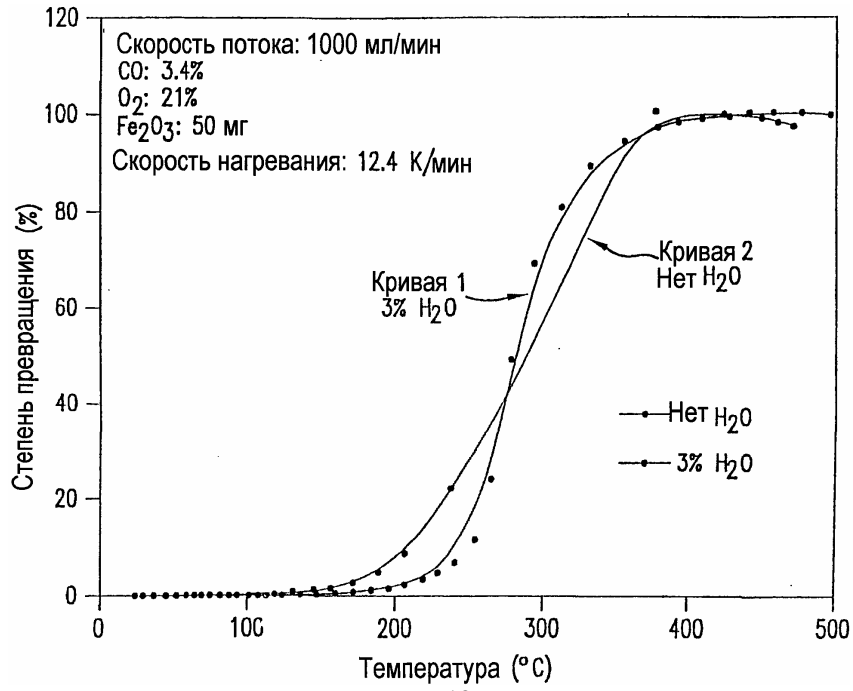
Фиг. 15В



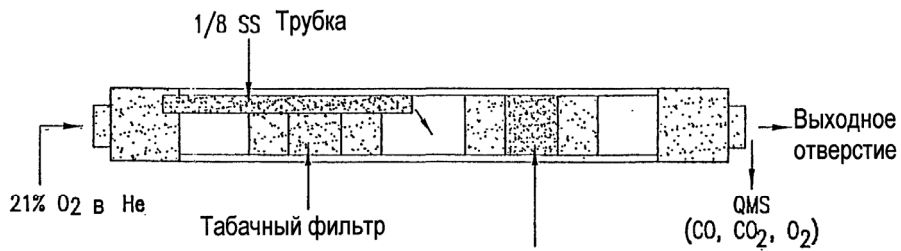
Фиг. 16



Фиг. 17

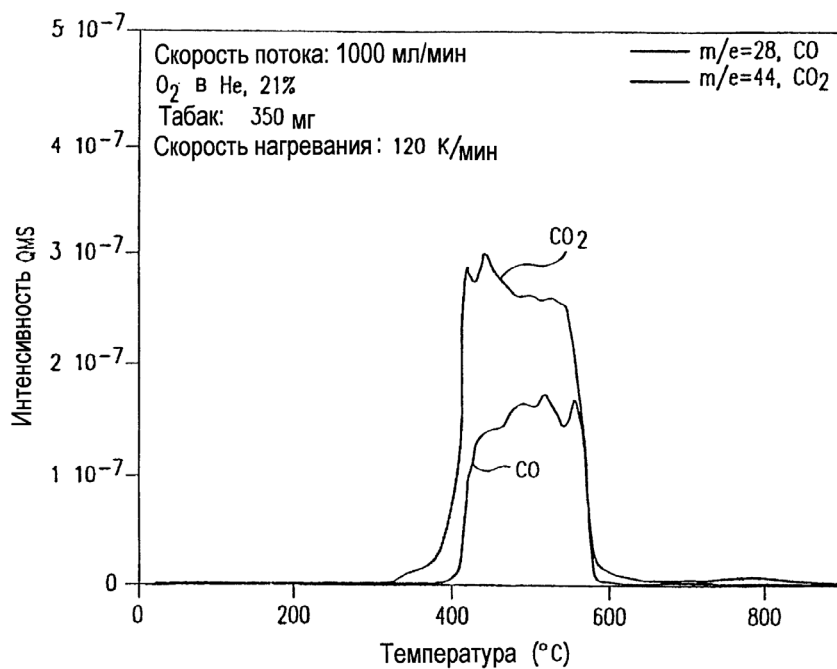


Фиг. 18

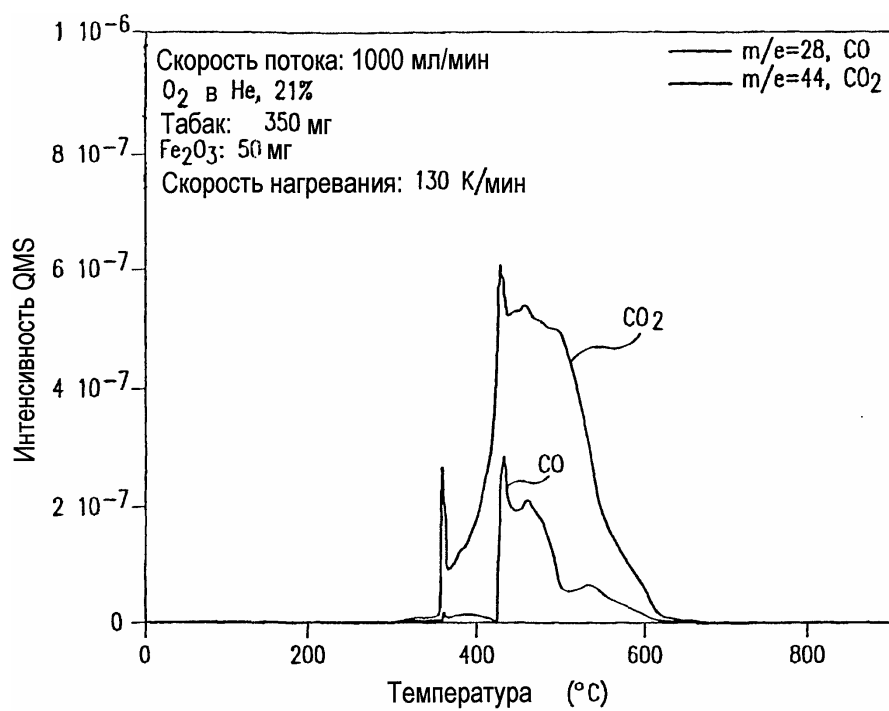


Катализатор или предшественник катализатора (т.е., оксид или оксигидроксид, например, Fe₂O₃ или FeOOH), нанесенный на кварцевую вату

Фиг. 19



Фиг. 20



Фиг. 21



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6