

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11)

018063

(13)

B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации
и выдачи патента: **2013.05.30**

(51) Int. Cl. **A24B 15/24** (2006.01)

(21) Номер заявки: **200970714**

(22) Дата подачи: **2008.01.25**

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛА ИЗ ВОДНОГО ТАБАЧНОГО ЭКСТРАКТА

(31) **11/698,146**

(32) **2007.01.26**

(33) **US**

(43) **2010.02.26**

(86) **PCT/IB2008/001021**

(87) **WO 2008/090477 2008.07.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

ФИЛИП MORRIS ПРОДАКТС С.А. (СН)

(72) Изобретатель:

Циммерман Стефен Дж. (US)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(56) **WO-A-2005122803**

WO-A-2007032433

"Brominated Polystyrene Resins
Sepabeads SP207", XP002506854, Retrieved
from the Internet: URL:[http://www.sorbtech.
com/Chromatography/PolymericResins/
BrominatedStyrenic/tabid/558/Default.aspx](http://www.sorbtech.com/Chromatography/PolymericResins/BrominatedStyrenic/tabid/558/Default.aspx)>
[retrieved on 2008-12-04], the whole
document

US-A-3616801

US-A-3847164

US-A-4364401

US-A1-2005241657

(57) Способ селективного удаления специфичных компонентов табачного экстракта включает контактирование экстракта с агентом, селективно адсорбирующим нитрозамин, агентом, селективно адсорбирующим металл, и/или агентом, селективно адсорбирующим нитрат. Установлены предпочтительные характеристики таких агентов.

018063

B1

B1

018063

Известны различные способы изготовления восстановленного табака с использованием жидкого табачного экстракта. В качестве примеров см. патенты США 1016844; 3760815; 3847163; 3386449 и 4674519. Также были раскрыты различные способы регулирования составов растительных табачных экстрактов. Например, Патент США 3616801 описывает контактирование частей растения табака с водой для того, чтобы получить водный табачный экстракт, обработку указанного экстракта для того, чтобы регулировать содержание в нем ионов некоторых металлов и воссоединение обработанного водного табачного экстракта с экстрагированными частями табака. Патент США 5810020 описывает процесс денитрифицирования табачного материала, где органический растворитель, содержащий краун-эфир, используют для того, чтобы экстрагировать некоторые компоненты из водного раствора растворимых компонентов табака. Патенты США 4153063; 5119835 и 5497792 описывают использование растворов сверхкритических растворителей для удаления алкалоидов, таких как никотин, из табака.

Изобретение предлагает усовершенствованные способы и устройство для селективного отделения специфических компонентов из растительных табачных экстрактов. Данная заявка среди других тем описывает способы и устройство для экономически эффективного и селективного удаления специфических компонентов из водных табачных экстрактов. Например, способ селективного уменьшения количества специфических нитрозаминов табака (TSNAs) из водного табачного экстракта включает контактирование экстракта с агентом, селективно адсорбирующим TSNA. Агент, селективно адсорбирующий TSNA, здесь означает вещество, которое селективно адсорбирует соединения TSNA в значительно большей степени, чем другие компоненты водного табачного экстракта, такие как алкалоиды. Предпочтительно, чтобы агент, селективно адсорбирующий TSNA, имел индекс селективности TSNA более 2, более предпочтительно более 4 и наиболее предпочтительно больше чем около 8.

Агент, селективно адсорбирующий TSNA, может представлять собой пористую полимерную смолу. Пористая полимерная смола может быть в форме шариков ("бусин"). Смола может иметь макроретикулярную структуру. Предпочтительно, чтобы смола представляла собой стирол-дивинилбензольную сополимерную смолу, сшитую в набухшем состоянии. Предпочтительные разновидности такой смолы имеют пористую структуру, включающую как макропоры, так и микропоры, т.е. она имеет относительно большие полости и каналы порядка 100 Å в диаметре, которые ответвляются в меньшие полости. Данные меньшие поры, предпочтительно, имеют средний диаметр меньше, чем 100 Å, например около 30-60 Å или около 40-50 Å, как например, около 46 Å.

Дополнительно, способ снижения селективно количества специфических ионов металлов (например, кадмия) в водном экстракте табака включает контактирование экстракта с агентом, селективно адсорбирующим металл. Агент, селективно адсорбирующий металл, может представлять собой смолу с функциональными группами, например, в форме шариков. Смола может представлять собой полимерную смолу, такую как стирол-дивинилбензольную смолу, сшитую в набухшем состоянии, и с введенными в смолу функциональными группами, связывающими металл. Смола с функциональными группами может содержать функциональные группы, связывающие металл, такие как хелатообразующий фрагмент. Предпочтительным типом хелатообразующего фрагмента является иминодиуксусный фрагмент.

Вышеперечисленные способы могут также включать стадии получения водного табачного экстракта, такие как нарезание частей растений табака, сбор частей растений табака и контактирование частей растения табака с водным раствором, таким как вода. Вышеперечисленные способы могут также включать стадию концентрирования водного табачного экстракта. Вышеперечисленные стадии способа могут быть объединены как часть способа переработки, который включает стадии селективного удаления множества компонентов водного табачного экстракта. Дополнительно, способы могут быть объединены таким образом, чтобы стадии контактирования концентрированного табачного экстракта со множеством селективных адсорбирующих агентов могли быть объединены в единую стадию контактирования табачного экстракта со смешанным слоем селективных адсорбирующих агентов, с последовательностью селективных агентов, распределенных по длине емкости контактирования со смолой или в ряде сообщающихся емкостей, каждый из которых содержит селективный адсорбирующий агент.

В качестве альтернативы, водный табачный экстракт может быть введен в контактирование с одним или более селективными адсорбирующими агентами на одном или более этапах циклического процесса, в котором экстракт и агент(ы) вводят в контактирование в емкости таким образом, чтобы агент не образовывал слой. Например, агент и экстракт могут быть введены в контактирование в емкости и подвергнуты встряхиванию или взбалтыванию, достаточному для того, чтобы обеспечить суспендирование агента, но, предпочтительно, не настолько интенсивному, чтобы вызвать вспенивание. Агент(ы) и экстракт затем разделяют посредством любого подходящего способа, такого как фильтрование, или обеспечивают агенту возможность осаждаться, что может быть ускорено посредством центрифугирования.

В качестве альтернативы, на стадии контактирования может быть применено размещение противотоком. При таком размещении водный табачный экстракт и селективный адсорбирующий агент(ы) вводят с противоположных частей емкости. Например, водный табачный экстракт может быть введен в верхнюю часть емкости, в то время как селективный адсорбирующий агент может непрерывно вводиться в нижнюю часть емкости таким образом, чтобы скорость потока агента достигала поршневого потока через экстракт, и агент собирают из верхней части емкости или рядом с ней, а экстракт собирают из

нижней части емкости или рядом с ней. В качестве альтернативы, водный табачный экстракт может быть введен в нижнюю часть емкости, в то время как селективный адсорбирующий агент может быть введен в верхнюю часть емкости и скорость восходящего потока водного табачного экстракта может поддерживаться таким образом, чтобы селективный адсорбирующий агент протекал вниз через экстракт так, чтобы агент мог быть собран из нижней части емкости или рядом с ней, в то время как экстракт собирают из верхней части емкости или рядом с ней.

Может являться преимуществом одновременное пропускание экстракта через множество емкостей контактирования, которые могут быть связаны последовательно или параллельно. В такой системе также может являться преимуществом поддержание ряда неиспользуемых емкостей, которые могут быть приблизительно равны количеству используемых емкостей, и которые могут находиться в режиме ожидания или восстановления.

Предпочтительно, чтобы водный табачный экстракт и селективный адсорбирующий агент вводили в контактирование в емкости контактирования, имеющей отношение длины к диаметру меньше, чем около 2 к 1.

При получении курительных материалов из растений, таких как табак, восстановленные материалы могут быть получены посредством разделения растворимого экстракта и нерастворимой части растения. Растворимые и нерастворимые части могут быть переработаны отдельно и впоследствии могут быть воссоединены в итоговый продукт. Такой восстановленный материал может быть использован в различных частях курительного изделия и может быть смешан с натуральным табаком и/или другими материалами. При переработке растворимой части может быть желательным разделить специфические компоненты, например, для использования с другим применением или для того, чтобы изменить характеристики восстановленного продукта. См., например, патенты США, принадлежащие настоящему заявителю, - 3616801 и 5339838, которые включены в настоящее описание полностью путем ссылки.

Водный экстракт растения табака может быть получен любым подходящим способом, известным в данной области. Например, посредством способа, включающего контактирование табачного растительного материала с водой, такой как фильтрованная вода, дистиллированная вода, деионизированная вода, обычная вода из под крана, или водным раствором. Добавки, включающие кислоты, основания, соли, буферы и/или смешиваемые с водой органические растворители, такие как спирты, могут быть добавлены к воде для того, чтобы модифицировать экстрагирование растворимых компонентов табака.

Перед переработкой табак обычно сушат или выдерживают. Перед получением экстракта табак обычно режут или секут на маленькие части. В качестве альтернативы или в дополнение, маленькие куски и пыль табачного растительного материала, которые могут быть получены при переработке табака, могут быть использованы для получения водного табачного экстракта. Табачный материал вводят в контактирование с водой или водным раствором в течение периода времени, во время которого смесь можно встряхивать или взбалтывать другим способом, таким как посредством вращения контейнера. Температуру и давление смеси можно регулировать для оптимизации процесса экстрагирования. Например, температура воды или водного раствора может быть больше, чем около 38°C (около 100°F), как например, от около 43 до около 60°C (от около 110 до около 140°F), но предпочтительно меньшей или равной температуре кипения раствора. Предпочтительная температура составляет около 46-52°C (около 115-125°F), например около 49°C (около 120°F). Там где желательной является повышенная температура раствора, смесь может быть нагрета во время периода экстрагирования или раствор может быть нагрет перед контактированием растительного материала. При желании, экстракт может поддерживаться при повышенной температуре во время экстрагирования и/или переработки.

Жидкий водный экстракт, включая растворимую часть табака, может быть отделен от нерастворимых фракций смеси посредством любого соответствующего способа, такого как декантирование, фильтрация или центрифугирование. Например, жидкие и твердые фракции могут быть разделены посредством декантирования жидкого экстракта после того, как нерастворимой части дают возможность осесть, чему можно способствовать посредством вращения смеси, как, например, в барабане, посредством выталкивания смеси, посредством центрифугирования, такого как в центрифуге типа ковша или типа корзины, посредством сочетания или последовательности этих стадий и им подобных. Предпочтительный тип центрифуги для отделения жидкого экстракта от нерастворимых частей табака включает центрифугу типа корзины, такую как производимую Alfa-Laval. После разделения, но перед концентрированием экстракта, экстракт может быть назван предварительно концентрированным экстрактом.

В способах, описанных в данном документе, водный раствор, предпочтительно, является концентрированным. На количество растворимых компонентов табака в водном экстракте перед концентрированием можно воздействовать посредством различных факторов, например, соотношением водного раствора и табачного материала при экстрагировании, относительных долей частей листьев и стеблей, времени, температуры, давления и других условий экстрагирования. Концентрирование экстракта может быть выполнено посредством любого подходящего способа; примеры включают выпаривание и обратный осмос. Предпочтительно, чтобы экстракт мог быть сконцентрирован посредством выпаривания водного растворителя экономически эффективно. Выпаривание может быть ускорено посредством подвер-

гания экстракта пониженному давлению и/или повышенной температуре и посредством устройства, которое увеличивает площадь обрабатываемой поверхности растворителя, такого как вращаемая емкость.

Обычно, экстракт поддерживают при повышенной температуре, такой как от около 43 до около 60°C (от около 110 до около 140°F), предпочтительно около 49°C (около 120°F).

Характеристики водного табачного экстракта могут служить причиной повышения вязкости экстракта при повышенной температуре, так что пониженные температуры могут улучшать протекание обработки экстракта и адсорбционную способность. Преимуществом может являться непрерывное встряхивание или смешивание экстракта другим способом, таким как в емкости на вращающемся устройстве. Такое встряхивание, предпочтительно, должно быть достаточным для предотвращения образования геля в экстракте и, предпочтительно, должно быть не очень интенсивным, для того чтобы послужить причиной вспенивания экстракта.

Уровень концентрирования экстракта может быть измерен посредством ряда способов, таких как определение плотности и показателя преломления. Для применения в настоящих способах экстракт может быть, предпочтительно, сконцентрирован на порядок величины около 1,5×, 2× или 3×-5×, например, экстракт может быть сконцентрирован до плотности от около 1,2 г/мл до около 1,35 г/мл при от около 43 до около 60°C (от около 110°F до около 140°F), например, около 1,28 г/мл.

Селективное удаление специфичных нитрозаминов табака (TSNAs) из водного табачного экстракта

Были идентифицированы предпочтительные свойства агентов, селективно адсорбирующих TSNA, которые являются эффективными при селективном удалении TSNAs из водных табачных экстрактов. В данном документе TSNAs включает соединения 4-(метилнитрозамин)-1-(3-пиридил)-1-бутанол (NNK), N'-нитрозонорникотин (NNN), N'-нитрозоанабазин (NAB) и N'-нитрозоанатабин (NAT). Таким образом, например, способ удаления выборочно количества из одного или более данных TSNAs из водного табачного экстракта может включать контактирование экстракта с агентом, селективно адсорбирующим TSNA. Несмотря на то, что не специфичные адсорбенты, такие как активированный уголь, могут удалять органические соединения, такие как TSNAs из водного раствора, было обнаружено, что адсорбенты, имеющие сочетание предпочтительных свойств, являются на удивление селективными и эффективными.

Предпочтительные агенты, селективно адсорбирующие TSNA, включают шарики из высокосшитого неионизированного сополимерного стирола или алкилстирола и дивинилбензолных и/или тривинилбензолных сополимерных смол. Предпочтительным является агент, представляющий собой шарики из галогеналкилированной стиролдивинилбензолной смолы, сшитой в набухшем состоянии, с использованием катализатора Фриделя-Крафтса. Такие смолы подробно описаны в патенте США 5079274 и в упомянутых в нем документах, которые включены сюда полностью путем ссылки.

Агент, селективно адсорбирующий TSNA, может представлять собой неионизированную стирол-дивинилбензолную макропористую или макроретикулярную смолу. Макроретикулярная смола имеет относительно большие поры порядка сотен Ангстрем, которые ответвляются в меньшие поры и каналы, причем меньшие поры имеют диаметры порядка десятков Ангстрем. Таким образом, агент, селективно адсорбирующий TSNA, предпочтительно имеет большую площадь внутренней поверхности, содержащую широкое распределение размеров пор. Предпочтительный агент, селективно адсорбирующий TSNA, может отличаться размером пор менее чем около 100 Ангстрем или менее чем около 100 Ангстрем (например, около 46 Ангстрем). Площадь внутренней поверхности агента, селективно адсорбирующего TSNA, может изменяться от около 300 м²/г до более предпочтительно по меньшей мере около 1000 м²/г или более, наиболее предпочтительно около 1100 м²/г. Также предпочтительной является общая пористость (удельный объем пор частиц) около 1,15 см³/г или более. Предпочтительный агент, селективно адсорбирующий TSNA, (т.е. смола) имеет размер частиц около 20-50 меш и прочность на раздавливание более чем около 500 г/шарик, указывая на высокую степень сшитости смолы.

Предпочтительный агент, селективно адсорбирующий TSNA, содержащий стирол-дивинилбензолную смолу, может иметь удельную плотность (вещества) по меньшей мере около 1,2 г/см³, например около 1,24 г/см³, насыпную плотность по меньшей мере около 0,3 г/см³, например, около 0,35 г/см³, а плотность частиц около 0,50 г/см³. Такая смола может иметь коэффициент пустотности около 0,7, например 0,71, с насыпным коэффициентом пустотности около 0,3, например 0,31 и коэффициентом пустотности частиц около 0,6, например 0,59. Удельный объем пор частиц такой смолы может составлять по меньшей мере около 1,1 см³/г, например около 1,17 см³/г. Размер частиц является таким, что средний диаметр по Саутеру может составлять около 0,7 мм, тогда как среднечисленный диаметр может составлять около 0,65 мм, а более чем около 70% частиц могут иметь диаметр между 0,5 и 0,8 мм.

Предпочтительным примером смолы, имеющей предпочтительные свойства агента, селективно адсорбирующего TSNA, является Dowex™ Optipor™ L493, (также обозначенный производителем XUS-43493, и обозначенный V493 при получении для применений в газовой фазе), производимый Dow Chemical Corporation. Purolit™ MN-200 является подобным Dowex™ Optipor™ L493 в некотором роде и является еще одним примером доступного агента, селективно адсорбирующего TSNA. В качестве дополнительного примера, Rohm и Haas XAD-7 представляет собой акриловую сложноэфирную полимерную смолу, способную удалять соединения TSNA из водного табачного экстракта. Среди примеров полимерных

смола, имеющая характеристики Dowe™ Optipor™ L493 является предпочтительнее Rohm и Haas XAD-7 для селективного удаления TSNA. Принимая во внимание вышеизложенное, дополнительные предпочтительные свойства агента, селективно адсорбирующего TSNA, могут быть определены посредством проверки физических характеристик данных продуктов.

Не желая связывать себя теорией, вероятным механизмом, посредством которого происходит снижение TSNA, является гидрофобное контактирование, связанное с молекулярными размерами. Вероятно, как химическая композиция адсорбента, так и структурные характеристики, вносят вклад в эффективность и селективность. Таким образом, агент, селективно адсорбирующий TSNA, является предпочтительно не ионным и содержит поры, которые являются селективными для размеров молекул TSNA. Вышеизложенные предпочтительные характеристики и имеющиеся в продаже продукты являются иллюстративными, а не лимитирующими или исчерпывающими. Агенту, селективно адсорбирующему TSNA, нет необходимости выступать одним из примеров или иметь каждую предпочтительную характеристику. Однако предпочтительные агенты, селективно адсорбирующие TSNA, для использования в настоящих способах будут, в целом, иметь множество характеристик, похожих на характеристики примеров предпочтительных агентов.

Характеристики экстракта, контактирующего с адсорбирующим агентом, могут иметь влияние на адсорбцию выбранных компонентов. Например, повышение концентрации TSNA повышает адсорбционную способность агентов, селективных адсорбирующих TSNA. Более высокие температуры понижают адсорбционную способность агентов, селективных адсорбирующих TSNA. Однако, на вязкость концентрированного табачного экстракта может сильно воздействовать температура, а вязкость может воздействовать на скорости адсорбции. Просто в качестве ориентира, температура около 49°C (около 120°F) может являться предпочтительной или может служить в качестве начальной точки для оптимизации. Оптимальная температура может быть определена квалифицированным практиком в зависимости от условий экстракта и конструкции устройства для компенсации потребностей поддержания подходящей вязкости для переработки при обеспечении адсорбционной способности.

pH экстракта может влиять на селективность агентов, селективно адсорбирующих TSNA. Более высокий уровень pH способствует адсорбции органических оснований, таких как аминов. Более низкий уровень pH способствует, в целом, адсорбции органических кислот, таких как фенолов. Диапазон pH от около 5 до около 7, например от около 5,7 до около 6,1 обычно является предпочтительным.

Агент, селективно адсорбирующий TSNA, означает вещество, которое эффективно удаляет соединения TSNA из табачного экстракта и удаляет соединения TSNA в значительно большей степени, чем оно удаляет другие соединения. Например, Агент, селективно адсорбирующий TSNA, предпочтительно экстрагирует TSNA в значительно большей степени, чем другие органические соединения, присутствующие в водном экстракте табака. Примерами соединений, против которых может быть измерена селективность в экстракте табака, являются алкалоиды, понижающие сахара и растворимый аммиак.

Мера эффективности агента при удалении TSNA из водного табачного экстракта может быть определена посредством прямого измерения удаления соединений TSNA с использованием стандартизированного количества адсорбента в стандартных условиях. Например, концентрация соединений TSNA и других соединений может быть определена в образце необработанного концентрированного водного табачного экстракта с использованием любой признанной количественной методики. Для того, чтобы измерить адсорбционную способность, образцу (35мл) концентрированного экстракта (например, при около 1,25 г/см³) обеспечивают возможность прийти в равновесие при температуре, которая соответствует переработке табачного экстракта, такой как от около 43 до около 60°C (от около 110 до около 140°F) в присутствии 1 г адсорбирующего агента в условиях непрерывного взбалтывания или встряхивания, достаточного для того, чтобы удерживать адсорбент в суспензии, такого как посредством помещения адсорбирующего агента в пробирку на вращающуюся плиту. Концентрацию всех соединений TSNA сравнивают для обработанного и необработанного экстрактов. Индекс адсорбции TSNA по шкале от 0 до 100 можно определить, взяв процентное соотношение всех соединений TSNA, удаленных из 35 мл концентрированного водного табачного экстракта, к 1 г агента. Агент, селективно адсорбирующий TSNA, для применения в настоящих способах будет предпочтительно иметь индекс адсорбции больше, чем около 50. Агенты, селективно адсорбирующие TSNA, с индексами адсорбции больше, чем около 70 являются предпочтительными, а агенты с индексами около 80 или более являются наиболее предпочтительными.

Индекс селективности для TSNA селективных агентов может быть определен с использованием методики, как изложено ниже. Уровень всех соединений TSNA и уровень алкалоидных соединений определяют в образце концентрированного водного табачного экстракта. Образец концентрированного водного табачного экстракта (35 мл) вводят в контактирование с 1 г агента при температуре, которая соответствует переработке такого экстракта, например, от около 43 до около 60°C (от около 110°F до около 140°F) с непрерывным взбалтыванием. Смеси дают возможность прийти в равновесие. Агент отделяют от концентрированного водного табачного экстракта, и в концентрированном водном экстракте табака снова определяют уровень соединений TSNA и уровень алкалоидных соединений.

Индекс селективности TSNA определяют как процентное снижение уровня всех соединений TSNA

в 35 мл концентрированного водного табачного экстракта к 1 г агента при 43°C (110°F), разделенное на процент снижения алкалоидов. В качестве иллюстрации агент, который снижает уровень TSNA на 80% и уровень алкалоидов на 10% имеет индекс селективности TSNA 8. Агент, селективно адсорбирующий TSNA, в соответствии с применением в данном документе, предпочтительно, имеет индекс селективности TSNA по меньшей мере около 2, предпочтительно, более, чем около 4 и наиболее предпочтительно по меньшей мере около 8 (например, более, чем 20, 30, 40, 50 или 60 ± 5).

В этой связи, было обнаружено, что агент, селективно адсорбирующий TSNA, с характеристиками смолы Dowe™ Optipor™ L493 (или V493) имеет, по существу, большую общую эффективность и селективность для TSNAs, чем альтернативные смолы, такие как Rohm и Haas XAD-7 или адсорбенты общего назначения. Сравнительные средние характеристики данных частиц смол подытожены в табл. 1.

Преимущественно, агент, селективно адсорбирующий TSNA, может иметь индекс адсорбции TSNA около 70 или более, а индекс селективности TSNA по меньшей мере около 5. Например, агент, селективно адсорбирующий TSNA, может иметь индекс адсорбции TSNA около 80 или более, а индекс селективности TSNA по меньшей мере около 10. В качестве альтернативы, агент, селективно адсорбирующий TSNA, может иметь индекс адсорбции TSNA около 50 или более, а индекс селективности TSNA более чем около 10.

Таблица 1

Продукт смолы	Тип смолы	Средняя площадь поверхности (м ²)	Средний диаметр пор (Ангстрем)	Размер отверстий
Optipor™ L493	Стирол - DVB	1100	46	20-50
XAD-7	Сложный акриловый эфир	450	90	20-60

Селективное удаление кадмия (Cd), ртути (Hg), никеля (Ni), свинца (Pb) и других растворимых ионов металлов из водного табачного экстракта.

Способ селективного удаления ионов металлов, таких как кадмий, из водного табачного экстракта может включать контактирование с агентом, селективно адсорбирующим металлы. Были идентифицированы свойства агентов, селективно адсорбирующих металлы, которые являются эффективными при селективном удалении растворимых ионов металлов из водных табачных экстрактов. Было обнаружено, что неожиданное сочетание эффективности и селективности для удаления ионов металлов из водного табачного экстракта может быть получено посредством использования слабокислых катионообменных смол, имеющих сочетание свойств как изложено ниже.

Предпочтительные смолы включают макропористые или макроретикулярные стирол-дивинилбензолные смолы с хелатообразующими функциональными группами селективными к металлам. Подходящие смолы имеют предпочтительный меш формат около 14-52 или около 16-50 меш. Предпочтительно, чтобы размер частиц был такой, чтобы средний диаметр по Саутеру составлял около 0,44 мм, а среднечисленный составлял около 0,42 мм с около 70% или более частиц, имеющими диаметры между 0,35 и 0,5 мм.

Предпочтительно, чтобы смола имела удельную плотность (вещества) около 1,4 г/см³, например, 1,43 г/см³ в метаноле, среднюю насыпную плотность в воздухе около 0,5 г/см³, например около 0,47 г/см³, а среднюю плотность частиц около 0,6 г/см³, например около 0,64 г/см³. Суммарный коэффициент пустого объема, предпочтительно составляет около 0,7, например 0,67, с насыпным коэффициентом пустотности около 0,25, например 0,27 и коэффициентом пустотности частиц около 0,55. Таким образом, специфичное значение объема пор частиц предпочтительно составляет около 0,85 см³/г. Предпочтительные смолы имеют обменную емкость по меньшей мере около 1,1 экв/л, более предпочтительно емкость, по меньшей мере около 1,35 экв/л. Преимущественно смола является функционализированной хелатообразующим фрагментом. Предпочтительно, чтобы агент, селективно адсорбирующий металлы, являлся смолой, функционализированной фрагментом хелатообразующей кислоты и имеющей обменную емкость по меньшей мере около 1,1 экв/л.

Хелатообразующий фрагмент представляет собой, в целом, функциональную химическую группу, которая располагает металлосвязывающими атомами, такими как атомы кислорода или азота, по молекулярной геометрии более или менее приспособленными к контактированию с атомными орбиталями ионов металлов. Когда положения металлосвязывающих атомов наиболее близко соответствуют геометрии валентных орбиталей отдельного атома металла, специфичность и сродство будут оптимальными. Иминодиуксусная кислая группа является предпочтительным хелатообразующим фрагментом, по причине ее селективных металлосвязывающих свойств. Дополнительные примеры хелатообразующих фрагментов включают нитрилтриуксусную кислоту (NTA) этилендиаминтетрауксусную кислоту, которые также могут быть включены в смолу. Агент, селективно адсорбирующий металлы, может являться стиролди-

винилбензоловой смолой, функционализированной хелатообразующим фрагментом.

Пример предпочтительного агента, селективно адсорбирующего металлы, включает Amberlite™ IRC-748, производимое Rohm и Haas. Примерами альтернативных агентов, селективно адсорбирующих металлы, которые представляют собой макропористые стиролдивинилбензольные смолы, имеющие иминодиуксусные функциональные группы, являются Purolite™ S-930, производимое Purolite Company, и Dowex™ IDA-1, производимое Dow Chemical Company. Дополнительные примеры включают Chelex20, который продвигает Bio-Rad, и Lewatit TP 207 и TP 208, производимые Sybron™, Bayer™ Company. Еще один альтернативный агент для селективного удаления определенных металлов из водного табачного экстракта включает стиролдивинилбензольную смолу, содержащую аминифосфоновые функциональные группы ($-\text{NHCH}_2\text{PO}_3$). Примером такой смолы является Dowex™ IPA-1, производимая Dow Chemical Company.

Любой специалист в данной области признает, что выше определенные предпочтительные особенности агента, селективно адсорбирующего металлы, и выше указанные примеры поставляемых на рынок продуктов являются иллюстративными, а не ограничивающими или исчерпывающими. Любой адсорбирующий материал, обладающий комбинацией особенностей, иллюстрируемых данными примерами, т.е. пористый материал, содержащий металлоселективные хелатообразующие функциональные возможности, может являться агентом, селективно адсорбирующим металлы, в рамках способов, описанных в данном документе, при условии, чтобы он имел соответствующую адсорбирующую способность и селективность.

Агент, селективно адсорбирующий металлы, означает здесь вещество, которое эффективно удаляет растворимые металлы из концентрированного водного табачного экстракта и в большей степени, чем оно адсорбирует другие компоненты, т.е. органические соединения, такие как алкалоиды. Мера эффективности материала при удалении растворимого металла из водного табачного экстракта может быть определена посредством прямого измерения удаления растворимого металла с использованием стандартизированного количества адсорбента в стандартизированных условиях. Например, концентрация растворимого металла может быть определена в образце необработанного концентрированного водного табачного экстракта с использованием любой признанной количественной методики. Образцу (35 мл) концентрированного экстракта предоставляют возможность прийти в равновесие при температуре, которая соответствует переработке табачного экстракта, такой как от около 43 до около 60°C (от около 110°F до около 140°F) в присутствии адсорбирующего агента (1 г) в условиях непрерывного взбалтывания или встряхивания, достаточного для того, чтобы удерживать адсорбент в суспензии, такого как посредством помещения адсорбирующего агента в пробирку на вращающуюся плиту. Концентрацию всего растворимого металла сравнивают для обработанного и необработанного экстрактов. Для удобства, индекс адсорбции от 0 до 100 можно определить, взяв процентное соотношение растворимого металла, удаленного из 35 мл концентрированного водного табачного экстракта, к 1 г агента при 43°C (110°F). Агент, селективно адсорбирующий металлы для применения в настоящих способах, будет предпочтительно иметь индекс адсорбции больше чем около 60. Агенты, селективно адсорбирующие растворимые металлы с индексами адсорбции больше чем около 70 являются предпочтительными, а агенты с индексами около 75 или более являются наиболее предпочтительными.

Селективность может быть описана с помощью индекса, который может быть определен посредством несложного теста. Агенты, которые проявляют селективность между металлами (т.е. катионами металлов) и органическими соединениями, являются предпочтительными как противоположность агентам, которые проявляют селективность между ионами различных металлов. Таким образом, селективность между металлом и органическим компонентом табачного экстракта представляет собой приемлемый критерий для агента, селективно адсорбирующего металл. Например, индекс селективности кадмия может быть определен для агента, селективно адсорбирующего металл, как изложено ниже: Уровень кадмия и уровень алкалоидных соединений определяют в образце концентрированного водного табачного экстракта. Количество концентрированного водного табачного экстракта (35 мл) вводят в контактирование с количеством агента (1 г) при температуре, которая соответствует переработке такого экстракта, например от около 43 до около 60°C (от около 110 до 140°F) с непрерывным взбалтыванием (т.е. встряхиванием или легким покачиванием, которое не приносит пузырьки в экстракт или не вызывает пену). Смеси дают возможность прийти в равновесие. Агент отделяют от концентрированного водного табачного экстракта, и в концентрированном водном экстракте табака снова определяют уровень кадмия и уровень алкалоидных соединений. Индекс селективности металла определяют как процентное снижение уровня кадмия в 35 мл концентрированного водного табачного экстракта к 1 г агента при 43°C (110°F), разделенное на процент снижения алкалоидов. В качестве иллюстрации агент, который снижает уровень кадмия на 75%, а уровень алкалоидов на 5%, имеет индекс селективности кадмия 15.

Агент, селективно адсорбирующий кадмий, в соответствии с применением, описанным в данном документе, имеет индекс селективности кадмия более чем 15, а более предпочтительно более чем около 20 (например, более чем 30, 40, 50, 60 или 70 ± 5). Как сказано ниже, на селективность агента могут влиять различные условия. С учетом этих факторов будет понятно, что наиболее благоприятные условия, соот-

ветствующие переработке табачного экстракта для получения курительных материалов, должны быть определены индивидуально с применением способов, описанных в данном документе.

Преимущественно, агент, селективно адсорбирующий металл, может иметь индекс адсорбционной способности Cd около 75 или более, а индекс селективности Cd около 15 или более. Например, агент, селективно адсорбирующий металл, может иметь индекс адсорбционной способности Cd около 75 или более, а индекс селективности Cd около 20 или более.

В соответствии с данным изобретением способ селективного удаления металлов, таких как кадмий, никель, ртуть и свинец, из водного табачного экстракта включает контактирование водного экстракта с агентом, селективно адсорбирующим металл. Агент, селективно адсорбирующий металл, может представлять собой макропористую шитую металлосвязывающую полимерную смолу. Предпочтительными макропористыми смолами являются те, что были сформированы как сополимеры, а затем шиты в набухшем состоянии. Такой полимер предпочтительно содержит хелатообразующие функциональные группы, такие как иминодиуксусные кислые группы. В предпочтительном примере способа способ включает контактирование водного экстракта с иминодиуксусной кислотой функционализированной стиролдивинилбензольной смолой.

На относительное сродство стиролдивинилбензольной сополимерной смолы, имеющей иминодиуксусные функциональные хелатообразующие группы для конкретных двухзарядных катионов, могут воздействовать противоионы, ионная сила экстракта и pH жидкого экстракта. Таким образом, селективность для Hg^{2+} может быть увеличена в присутствии нитрата. В присутствии хлорида ионы Hg^{2+} могут быть удалены с меньшей степенью специфичности, а другие ионы могут быть удалены с более высоким относительным сродством.

В еще одном примере относительное сродство такой полимерной смолы для Hg^{2+} против Cd^{2+} может быть больше при pH около 4, в то время как относительное сродство для Cd^{2+} может быть повышено при более высоком pH (таком как примерно pH 9), и где больше ионная сила водного экстракта (такая как ионная сила в растворе 1,5 M).

Таким образом, водный экстракт можно регулировать для селективного удаления специфичных растворимых ионов металлов с помощью регулирования pH табачного экстракта посредством повышения или понижения ионной силы или наличия определенных противоионов (таких как NO_3^-). Такое регулирование можно выполнять экономически эффективно, как часть способа полной переработки, посредством выполнения в определенном порядке стадий переработки (т.е., концентрирования, разбавления, удаления нитратов и им подобных), так чтобы максимизировать селективность в соответствии с желательным удалением выбранных компонентов. Например, ионную силу экстракта можно регулировать посредством концентрирования или разбавления табачного экстракта. Дополнительно стадии переработки, производящие удаление неметаллических ионов, таких как нитратов, могут быть выполнены перед и/или после стадии, включающей контактирование экстракта с макропористым полимером, содержащим хелатообразующие функциональные группы.

В качестве еще одного примера pH экстрагированного водного табака может быть доведен до уровня ниже около pH 7, например до около pH 5 или около pH 4 перед контактированием экстракта с хелатообразующей смолой. pH можно регулировать посредством добавления кислых или основных соединений, включая сильные или слабые кислоты и основания и буферные соединения. Однако при очень низкой pH, такой как около pH 2, не может связывать ионы металлов. Вследствие этого pH во время контактирования с хелатообразующей смолой, предпочтительно, находится выше pKa кислых хелатообразующих функциональных групп. В качестве альтернативы, например, pH экстрагированного водного табака может быть доведен до уровня выше около pH 7, например около pH 9 или около pH 12, перед контактированием экстракта с хелатообразующей смолой.

В развитие способа, может быть приспособлено устройство для контактирования табачного экстракта с хелатообразующей смолой два или отдельных раза, причем экстракт отрегулирован таким образом, чтобы увеличить селективное удаление ионов одного или более металлов между каждым контактированием с хелатообразующей смолой.

Селективное удаление нитрата из водного табачного экстракта

Обычно нитрат удаляют из табачных экстрактов посредством кристаллизации. Однако это требует отдельной стадии переработки и работы дополнительного оборудования и эксплуатационных затрат. Способ селективного уменьшения количества нитрата из водного табачного экстракта, включающий контактирование экстракта с агентом, селективно адсорбирующим нитрат, может быть применен без кристаллизации. Дополнительно, способ может быть применен отдельно или в комбинации с селективным удалением одного или более других компонентов табачного экстракта. Были идентифицированы предпочтительные свойства агентов, селективно адсорбирующих нитрат, для применения при переработке водных табачных экстрактов.

Предпочтительные агенты, селективно адсорбирующие нитрат, включают анионный стиролдивинилбензольный сополимер или акриловый дивинилбензол в виде гелевой или макропоретиккулярной смолы, предпочтительно функционализированной посредством фрагмента сильного основания или слабого основания. Предпочтительный агент, селективно адсорбирующий нитрат, может содержать третичную

аминную или четвертичную аминную, или четвертичную аммониевую функциональные группы.

Предпочтительные примеры смолы, имеющей предпочтительные свойства агента, селективно адсорбирующего нитрат, включают Dowex™ Marathon™ WBA-2, Dowex™ Marathon™ A и MTO-Dowex™ M4 3, выпускаемые Dow Chemical Corporation, и Rohm и Haas Amberlite™ FPA51, FPA53 и FPA90Cl. Необходимо заметить, что агенты, селективно адсорбирующие нитрат, не ограничены материалами примеров. Предпочтительные свойства агента, селективно адсорбирующего нитрат, могут быть определены посредством испытания данных агентов, селективно адсорбирующих нитрат, из примеров. Кроме того, агент, селективно адсорбирующий нитрат, может быть изготовлен с добавлением свойств, отличающихся от вышеизложенных примеров, при условии, что агент имеет адсорбционную способность и способность селективно адсорбировать нитрат.

Предпочтительный агент, селективно адсорбирующий нитрат, примером которого является Rohm and Haas Amberlite™ FPA51, которое содержит макропоретическую стирол-дивинилбензольную смолу со слабоосновной функциональностью (кислотонейтрализующей способностью), может иметь удельную плотность около 1,06 г/см³, насыпную плотность около 0,32 г/см³, а плотность частиц около 0,47 г/см³. Такая смола может предпочтительно иметь коэффициент пустотности около 0,7, с насыпным коэффициентом пустотности около 0,31, и коэффициентом пустотности частиц около 0,56. Специфичный удельный объем пор частиц такой смолы может предпочтительно быть около 1,18 см³/г. Размер частиц является предпочтительно таким, что средний диаметр по Саутеру может быть около 0,34 мм, тогда как среднечисленный диаметр может быть около 0,29 мм.

Предпочтительный агент, селективно адсорбирующий нитрат, примером которого является Rohm and Haas Amberlite™ FPA53, которое содержит акриловый дивинилбензольный гель со слабоосновной функциональностью, может иметь удельную плотность около 1,15 г/см³, насыпную плотность около 0,63 г/см³, а плотность частиц около 0,97 г/см³. Такая смола может, предпочтительно, иметь коэффициент пустотности около 0,45, с насыпным коэффициентом пустотности около 0,35 и коэффициентом пустотности частиц 0,16. Специфичный удельный объем пор частиц такой смолы может предпочтительно быть около 0,16 см³/г. Размер частиц является предпочтительно таким, что средний диаметр по Саутеру может быть около 0,49 мм, тогда как среднечисленный диаметр может быть около 0,45 мм.

Предпочтительный агент, селективно адсорбирующий нитрат, примером которого является Rohm and Haas Amberlite™ FPA90Cl, которое содержит стирол-дивинилбензольную смолу макропоретическую смолу с сильноосновной функциональностью четвертичного аммония, может иметь удельную плотность около 1,26 г/см³, насыпную плотность около 0,46 г/см³, а плотность частиц около 0,60 г/см³. Такая смола может предпочтительно иметь коэффициент пустотности около 0,63, с насыпным коэффициентом пустотности около 0,23, и коэффициентом пустотности частиц около 0,53. Специфичный удельный объем пор частиц такой смолы может, предпочтительно, быть около 0,88 см³/г. Размер частиц является предпочтительно таким, что средний диаметр по Саутеру может быть около 0,42 мм, тогда как среднечисленный диаметр может быть около 0,36 мм.

Предпочтительный агент, селективно адсорбирующий нитрат, примером которого является Dowex™ Marathon™ WBA-2, содержит стиролдивинилбензольную макропоретическую смолу со слабоосновной функциональностью третичного амина, может иметь удельную плотность около 1,11 г/см³, насыпную плотность около 0,42 г/см³, а плотность частиц около 0,61 г/см³. Такая смола может предпочтительно иметь коэффициент пустотности около 0,63, с насыпным коэффициентом пустотности около 0,32 и коэффициентом пустотности частиц около 0,45. Специфичный удельный объем пор частиц такой смолы может предпочтительно быть около 0,73 см³/г. Размер частиц является предпочтительно таким, что средний диаметр по Саутеру может быть около 0,53 мм, тогда как среднечисленный диаметр может быть около 0,50 мм.

Предпочтительный агент, селективно адсорбирующий нитрат, примером которого является Dowex™ Marathon™ A, содержит стиролдивинилбензольную макропоретическую смолу с сильноосновной функциональностью четвертичного амина, может иметь удельную плотность около 1,26 г/см³, насыпную плотность около 0,65 г/см³, а плотность частиц около 0,96 г/см³. Такая смола может предпочтительно иметь коэффициент пустотности около 0,48, с насыпным коэффициентом пустотности около 0,32, и коэффициентом пустотности частиц около 0,24. Специфичный удельный объем пор частиц такой смолы может предпочтительно быть около 0,25 см³/г. Размер частиц является предпочтительно таким, что средний диаметр по Саутеру может быть около 0,35 мм, тогда как среднечисленный диаметр может быть около 0,33 мм.

Предпочтительный агент, селективно адсорбирующий нитрат, примером которого является Dowex™ M43, которое содержит стирол-дивинилбензольную макропоретическую смолу со слабоосновной функциональностью (кислотонейтрализующей способностью) более чем около 1,55 экв./л, может иметь удельную плотность около 1,13 г/см³, насыпную плотность около 0,43 г/см³, а плотность частиц около 0,61 г/см³. Такая смола может предпочтительно иметь коэффициент пустотности около 0,62, с насыпным коэффициентом пустотности около 0,30 и коэффициентом пустотности частиц около 0,46. Специфичный удельный объем пор частиц такой смолы может предпочтительно быть около 0,75 см³/г. Раз-

мер частиц является предпочтительно таким, что средний диаметр по Саутеру может быть около 0,52 мм, тогда как среднечисленный диаметр может быть около 0,46 мм.

Предпочтительные агенты, селективно адсорбирующие нитрат, имеют существенную емкость адсорбции нитрата, например концентрация более чем около 0,35 ммоль, предпочтительно более чем около 0,37 ммоль, более предпочтительно более чем около 0,38 ммоль или 0,42 ммоль нитрата на грамм адсорбента в экстракте, имеющем около 0,6% (т.е., 0,12 ммоль/мл) экстракта нитрата и способна прийти в равновесие при контактировании с экстрактом табака менее, чем за около 6 ч, более предпочтительно менее чем за около 4 ч и наиболее предпочтительно за около 2 ч или менее.

Агент, селективно адсорбирующий нитрат, определяют как вещество, которое эффективно удаляет соединения нитрата из табачного экстракта и удаляет соединения нитрата в степени большей, чем оно удаляет другие соединения. Например, агент, селективно адсорбирующий нитрат, предпочтительно экстрагирует нитрат в степени большей, чем другие органические соединения, присутствующие в водном экстракте табака. Примерами соединений, против которых можно измерить селективность в экстракте табака, являются алкалоиды, восстанавливающие сахара и растворимый аммиак.

Степень эффективности агента при удалении нитрата из водного табачного экстракта может быть определена посредством прямого измерения уменьшения соединений нитрата с использованием стандартизированного количества адсорбента в стандартизированных условиях. Например, концентрация соединений нитрата и других соединений может быть определена в образце необработанного концентрированного водного табачного экстракта с использованием любой признанной количественной методики. Образцу (35 мл) концентрированного экстракта как например имеющему плотность около 1,28 г/мл, обеспечивают возможность прийти в равновесие при температуре, которая соответствует переработке табачного экстракта, такой как от около 43 до около 60°C (от около 110 до около 140°F) в присутствии 3 г адсорбирующего агента в условиях непрерывного взбалтывания или встряхивания, достаточных для того, чтобы удерживать адсорбент в суспензии, таких как посредством помещения адсорбирующего агента в пробирку на вращающуюся плиту. Концентрацию всех соединений нитрата сравнивают для обработанного и необработанного экстрактов. Индекс адсорбции TSNA по шкале от 0 до 100 можно определить, взяв процентное соотношение всех соединений нитратов, удаленных из 35 мл концентрированного водного табачного экстракта, к 3 г агента при 43°C (110°F). Агент, селективно адсорбирующий нитрат, для применения в настоящих способах будет предпочтительно иметь индекс адсорбции по меньшей мере около от 12 до 16 и предпочтительно более чем около 23. Агент, селективно адсорбирующий нитрат, может иметь индекс адсорбционной способности около 37. Агенты, селективно адсорбирующие нитрат, с индексами адсорбционной способности более чем около 37 являются предпочтительными, а агенты с индексами более чем около 44 или 51 или более являются наиболее предпочтительными.

Индекс селективности для агентов, селективных по нитрату, может быть определен с использованием методики, как изложено ниже. Уровень всех соединений нитрата и уровень алкалоидных соединений определяют в образце концентрированного водного табачного экстракта. Образец концентрированного водного табачного экстракта (35 мл) вводят в контакт с агентом (3 г) при температуре, которую обычно поддерживают во время переработки такого экстракта, например около 43°C (около 110°F) с непрерывным взбалтыванием. Смеси дают возможность прийти в равновесие. Агент отделяют от концентрированного водного табачного экстракта, и в концентрированном водном экстракте табака снова определяют уровень соединений нитрата и уровень алкалоидных соединений. Процентное снижение уровня всех соединений нитрата делят на процент снижения алкалоидов. В качестве иллюстрации, агент, который снижает концентрацию нитратов на 42%, а концентрацию алкалоидов на 4,1% имеет индекс селективности нитрата более чем 10. Агент, селективно адсорбирующий нитрат, в соответствии с применением в данном документе, предпочтительно, имеет индекс селективности нитрата по меньшей мере 3,8, и предпочтительно более чем около 4, еще предпочтительнее более чем около 12 и наиболее предпочтительно по меньшей мере около 45 или более.

Преимущественно агент, селективно адсорбирующий нитрат, может иметь индекс адсорбции нитрата по меньшей мере около 12, а индекс селективности нитрата по меньшей мере около 4. Например, агент, селективно адсорбирующий нитрат, может иметь индекс адсорбции нитрата по меньшей мере около 50, а индекс селективности нитрата по меньшей мере около 12.

Предпочтительные способы контактирования селективно адсорбирующего агента с концентрированным экстрактом табака

Водный экстракт может быть введен в контактирование с адсорбирующим агентом посредством пропускания экстракта через шарики полимерной смолы, помещенной в емкость, такую как цилиндрическая колонна или во множество емкостей, соединенных параллельно, причем последнее расположение является предпочтительным. В предпочтительном расположении по меньшей мере две колонки, соединенные параллельно, задействованы в любое время с таким же количеством незадействованных колонок, для восстановления, например, посредством горячей воды, пара и/или моющего раствора. Например, экстракт можно пропускать через слой стиролдивинилбензолной смолы, функционализированной иминодиуксусной кислотой во множество колонок, соединенных параллельно в течение периода времени

достаточного для того, чтобы существенно снизить количество ионов металла в экстракте. Период контактирования регулируют посредством управления скоростью потока экстракта и глубиной слоя шариков смолы в колонке. Скорость потока для использования в способе, описанном в данном документе, можно регулировать для того, чтобы управлять временем контактирования в соответствии с кинетикой связывания. Предпочтительно, скорость потока устанавливают в соответствии с постоянной скоростью связывания агента и пустотностью слоя, таким образом, чтобы приблизительно через один пустой объем агент проходил с постоянной скоростью (т.е. за то же время).

Когда табачный экстракт представляет собой концентрированный водный табачный экстракт, выполнение стадии контактирования посредством пропускания экстракта через колонку адсорбирующих агентов может представлять неожиданное затруднение. Например, желатинизация водного табачного экстракта в колонке адсорбирующего агента может вызвать перепад давления, что перегружает насосы системы или приводит к проскакиванию через слой адсорбирующих агентов. Таким образом, применение альтернативного размещения на этапе контактирования может являться преимуществом. Более того, было определено, что в результате особенностей скорости адсорбции селективных адсорбирующих агентов, можно использовать большую часть адсорбционной способности агента посредством применения предпочтительного способа, как описано ниже.

Соответственно, водный табачный экстракт может быть подвергнут контактированию с одним или более селективными адсорбирующими агентами на одном или более этапах циклического процесса, на которых экстракт и агент(ы) контактируют в емкости таким образом, что агент не образует слой в процессе этапа контактирования. Например, агент и экстракт могут быть введены в контактирование в емкости и подвергнуты встряхиванию или взбалтыванию достаточному для того, чтобы обеспечить суспендирование агента, но, предпочтительно, не очень интенсивному, чтобы не вызвать вспенивание. Агент(ы) и экстракт затем разделяют любым подходящим способом, таким как фильтрование или декантирование экстракта после обеспечения осаждения агента. Осаждение агента может быть ускорено посредством центрифугирования.

В качестве альтернативы, на стадии контактирования может быть использовано контактирование в противотоке. При таком контактировании водный табачный экстракт и селективный адсорбирующий агент вводят с противоположных частей емкости. Например, водный табачный экстракт может быть введен в верхнюю часть емкости, в то время как селективный адсорбирующий агент может непрерывно вводиться в нижнюю часть емкости таким образом, чтобы скорость потока агента достигала поршневого потока через экстракт и агент собирают из верха емкости или рядом с ним, а экстракт собирают из низа емкости или рядом с ним. В качестве альтернативы, водный табачный экстракт может быть введен в нижнюю часть емкости, в то время как селективный адсорбирующий агент может быть введен в верхнюю часть емкости и скорость восходящего потока водного табачного экстракта может поддерживаться таким образом, чтобы селективный адсорбирующий агент протекал вниз через экстракт так, чтобы агент мог быть собран из нижней части емкости, в то время как экстракт собирают из верхней части емкости.

Выгодным может быть комбинирование более чем одного селективного адсорбирующего агента в емкости для контактирования таким образом, чтобы, например, стадия контактирования для удаления TSNA из водного табачного экстракта и стадия контактирования для удаления ионов металла из водного табачного экстракта могли осуществляться одновременно. Это может быть выполнено с использованием либо колонки, или циклического процесса. Таким образом, способ селективного уменьшения металлов и TSNA в водном экстракте табака может включать стадию контактирования экстракта с агентом, селективно адсорбирующим металл, и агентом, селективно адсорбирующим TSNA. Соотношение агентов может быть около, т.е. 1:1 соотношение агента, селективного к TSNA, и агента, селективного к металлу. Например, предпочтительное сочетание агента, селективного к TSNA, и агента, селективного к растворимому металлу, представляет собой смесь около 1:1, на сухую массу, Dow Optipore L493 и Rohm и Haas IRC-748 или сопоставимые агенты, имеющие предпочтительные физические характеристики данных смол. В качестве альтернативы, в развитие способа, соотношение агентов может быть выбрано таким образом, чтобы выровнять относительные возможности и/или кинетики агентов. Соотношение могут быть также, преимущественно, выбрано таким образом, чтобы выровнять относительную способность агента в данном периоде с относительной концентрацией компонента, которое селективно удаляют посредством этого агента.

Преимуществом может также являться одновременное использование множества емкостей контактирования, которые могут быть, по существу, одинаковыми и соединенными параллельно. При использовании такой системы также может быть предпочтительным сохранение некоторых емкостей неиспользуемыми, количество которых может быть приблизительно равно количеству используемых емкостей и которые могут находиться в режиме ожидания или восстановления.

Модифицированное устройство из колонок для удаления выбранных компонентов концентрированного водного табачного экстракта.

Когда желательно использовать конфигурацию колонок на стадии контактирования, предпочтительно задействуют способы с использованием средства, адаптированного для данных целей. Как описано выше, табачный экстракт может быть, преимущественно, концентрированным перед контактированием.

ем экстракта с избирающими адсорбирующими агентами. Когда адсорбирующий агент находится в виде слоя шариков смолы, а емкость для контактирования выполнена в виде колонны, преимуществом также является максимизировать продолжительность рабочего периода колонки шариков смолы. Однако, была обнаружена преграда для достижения одновременно данных целей, в наличии тенденции концентрированного табачного экстракта образовывать гель в слое шариков смолы. Это приводит к быстрому увеличению перепада давления в колонке, таким образом, сокращая обслуживаемый период работоспособности колонки. Для того, чтобы увеличить продолжительность рабочего периода колонки с шариками смолы и преодолеть проблемы, связанные с увеличением перепада давления, могут быть произведены модификации обычной конструкции колонки с шариками смолы.

Колонки для контактирования жидкостей с адсорбирующими смолами часто имеют соотношение размеров длина:диаметр, около 5:1 или более, где под длиной понимают расстояние между входом и выходом, а ширина представляет средний параметр в ортогональном направлении. Протекание концентрированного табачного экстракта через колонки с такими относительно длинными размерами может привести к большей желатинизации экстракта и укорачиванию рабочего периода колонки. При применении настоящих способов данный эффект может быть уменьшен посредством использования колонки с соотношением размеров длина:диаметр менее, чем около 2:1, таким как около 1:1 или предпочтительно около от 0,6 до 0,75:1 длина:диаметр. На практике масштаб и количество параллельных колонок будут определены специалистом-практиком в соответствии с желательной пропускной способностью.

Кроме того, включение одной или более тарелок давления, расположенных по длине колонки, могут распределять общий перепад давления более равномерно по колонке. Данные тарелки давления представляют собой диски, предпочтительно тонкие, и еще относительно жесткие, приблизительно равные по диаметру внутреннему диаметру колонки и перфорированные одним или более отверстиями, через которые может протекать экстракт. Эти тарелки могут быть сделаны из любого подходящего материала, такого как керамика, пластмасса, поликарбонат и металлы, такие как нержавеющая сталь. Тарелки давления перфорируют посредством одного или более равномерно распределенных отверстий или проходов. Также могут быть использованы одна или более ситовых насадок. Тарелки могут удерживаться на месте в колонке посредством прикрепления тарелок к сторонам колонок или посредством другого удерживания тарелок от перемещения по длине колонки.

Когда объединяют стадии контактирования способов, тарелки могут быть помещены в емкости между слоями разных адсорбирующих агентов. Однако нет необходимости разделять агенты. Например, смешанный слой может быть получен и использован с включением множества перемешанных селективных адсорбирующих агентов. В данном случае единый гомогенно смешанный слой может быть использован для выполнения селективного удаления множества компонентов водного табачного экстракта.

Устройство, адаптированное к способам, описанным в данной работе, может содержать один или более емкостей для контактирования с селективными агентами. В предпочтительном размещении стадию контактирования проводят в емкости для контактирования с селективными агентами, в то время как восстанавливают агент в еще одной емкости. Емкости или пары емкостей могут быть соединены параллельно. Например, часть устройств переработки табачного экстракта, адаптированных для выполнения вышеописанного способа, может содержать четыре емкости для контактирования, соединенных параллельно, в которых в работе находятся одновременно две емкости, а в двух других емкостях агент восстанавливают посредством пропуска растворителя, такого как пар, через емкость.

Несмотря на то, что различные способы и устройства были подробно описаны со ссылкой на примеры и их предпочтительные варианты осуществления, каждому специалисту в данной области будет очевидно, что могут быть произведены различные изменения и выполнены равноценные замены без выхода за рамки того, что описано в данной работе. Следующие дополнительные примеры предоставлены для иллюстрации принципов, описанных в данной работе, и не должны никоим образом быть восприняты как ограничение способов и устройств, описанных в данной работе.

Примеры

Пример 1. Исследование агентов для селективной адсорбции TSNA и металлов

Следующие материалы были протестированы для адсорбции компонентов концентрированного табачного экстракта:

Композиция адсорбента	Форма	Торговая марка
Активированный Глинозем	Гранула	Alcoa DD2
Активированный Уголь	Гранула	Calgon CPG LF
Активированный Уголь	Пеллет	Norit RO 0.8
Силикагель	Гранула	Davison 408
Цеолит Y-типа	Пеллет	UOP Hysiv-1000
ZSM Цеолит	Пеллет	UOP Hysiv-3000
Полимерная Смола (Анионная)	Шарик	R&H Amberlite™ IRA-400CL
Полимерная Смола (Хелатообразующая)	Шарик	R&H Amberlite™ IRC-748
Акриловая Смола	Шарик	R&H Amberlite™ XAD-7
Стирол- DVB Смола	Шарик	Dowex™ Optipor™ L493

Флаконам концентрированного табачного экстракта (35 мл) с 0, 0,03, 0,1, 0,3 и 1 г каждого адсорбирующего материала была обеспечена возможность прийти в равновесие в течение 24 ч при 60°C (140°F) при легком взбалтывании на вращающейся платформе. Были определены концентрации NAB, NAT, NNK и NNN, содержащих всю полностью TSNA, а также алкалоиды, восстанавливающие сахара, растворимый аммиак, Ni, As, Se, Cd, Pb.

В табл. 2 показана эффективность адсорбции адсорбирующих материалов для соединений TSNA. Dowex™ Optipor™ L493 был наиболее эффективным в удалении селективно всех TSNA из концентрированного табачного экстракта. Вода может быть вытеснена из адсорбирующих агентов, когда адсорбируют другие соединения. Не было сделано попыток подсчитать данный возможный эффект с целью сравнительных измерений, изложенных в данной работе.

Таблица 2

Материал	% уменьшения						TSNA селективность
	NAB	NAT	NNK	NNN	Общий TSNA	Алкалоиды	
Calgon CPG LF	65.02	69.84	83.04	47.45	60.66	11.97	5.0
Dow Optipore L493	93.21	93.71	90.37	81.14	86.41	8.55	10.1
Norit RO 0.8	71.87	76.85	83.55	59.71	69.12	13.68	5.1
Rohm & Haas XAD7	69.00	68.94	55.84	39.15	50.60	3.31	15.3
UOP HYSIV 1000	72.62	72.13	41.16	40.44	48.96	14.05	3.5

В табл. 3 показана адсорбционная способность и селективность материалов для растворимых металлов. Rohm and Haas IRC-748 был наиболее эффективен и избирателен при удалении всего Cd из концентрированного табачного экстракта.

Таблица 3

Материал	% уменьшения					Cd селективность
	As	Cd	Pb	Алкалоиды	Восстанавли- вающие сахара	
Dow Optipore 493	11.73	7.99	77.52	8.55	0.00	0.9
Norit RO 0.8	NA	16.04	34.47	13.68	2.04	1.2
Rohm & Haas XAD-7	18.32	5.64	67.05	3.31	0.00	1.7
Rohm & Haas IRC-748	14.04	78.91	33.16	3.31	0.00	23.9
Alcoa DD2 14X28	42.54	4.74	46.95	0.00	2.04	NA
Rohm & Haas IRA-400CL	11.94	33.46	0.30	1.65	0.00	20.2

Сочетание 0,5 г DOW Optipore 493 и Rohm and Haas IRC-748 было протестировано для объединенной адсорбционной способности и селективности для TSNA и Cd. Результаты показаны в табл. 4.

Таблица 4

Смесь DOW Optipore 493 и Rohm & Haas IRC-748 в соотношении 1:1						
% Снижения					Селективность	
Алкалоиды	Восстанавли- вающие сахара	Кадмий	Свинец	Общая TSNA	TSNA	Cd
6,03	1,59	58,71	22,41	73,05	12,10	9,72

Пример 2. Исследование агентов, селективно адсорбирующих нитраты

Были протестированы материалы для адсорбции нитрата и других компонентов концентрированного табачного экстракта. Флаконам концентрированного табачного экстракта (около 35 мл) с 0, 0,1, 0,3, 1 и 3 г сухого адсорбирующего материала была обеспечена возможность прийти в равновесие в течение от 1 до 24 ч при 43°C (110°F) при легком взбалтывании на вращающейся платформе. Были определены концентрации нитрата, а также алкалоидов, восстанавливающих сахаров и растворимого аммиака.

В табл. 5 были показаны адсорбционная способность и селективность 3 г адсорбирующих материалов для нитратов и селективность против алкалоидов (указано, когда наблюдаемое снижение было меньше, чем относительная величина погрешности ~0. С целью подсчета селективности оно принято как 1%).

Таблица 5

	% уменьшения		Селективность по Нитрату
	Алкалоиды	Нитрат	
MTO-Dowex™ M43	6.0	27.1	4.5
Amberlite™ FPA51	7.2	50	7
Marathon™ A	12.4	46.9	3.8
Marathon™ MSA	3.1	59.5	19.2
Marathon™ WBA-2	~0	55.9	66
Amberlite™ FPA40Cl	11.1	18.8	1.7
Amberlite™ FP53	8.5	56.9	6.7
Amberlite™ FPA90Cl	9.3	44.0	4.7

Все вышеупомянутые документы целиком включены в данный документ путем ссылки, как если для каждого отдельного документа было особо указано, что он упомянут для включения этого документа целиком в данное описание путем ссылки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ селективного удаления растворимых ионов металла из водного табачного экстракта, включающий стадии

получения водного табачного экстракта;

контактирования экстракта с агентом, селективно адсорбирующим металл, причем агент, селективно адсорбирующий металл, является функционализированной смолой, имеющей иминодиуксусные хелатирующие группы, и имеет индекс селективности металла по меньшей мере 15.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию концентрирования водного табачного экстракта перед контактированием экстракта с агентом, селективно адсорбирующим металл.

3. Способ по п.1 или 2, в котором агент, селективно адсорбирующий металл, селективно удаляет кадмий из водного табачного экстракта в большей степени, чем алкалоиды.

4. Способ по любому предшествующему пункту, в котором агент, селективно адсорбирующий металл, имеет индекс адсорбции Cd около 60.

5. Способ по любому предшествующему пункту, в котором функционализированная смола находится в форме шариков.

6. Способ по любому предшествующему пункту, в котором агент, селективно адсорбирующий металл, представляет собой пористый материал.

7. Способ по любому предшествующему пункту, в котором агент, селективно адсорбирующий металл, является смолой, функционализированной хелатирующей кислотной группой и имеющей обменную емкость по меньшей мере около 1,1 экв/л.

8. Способ по любому предшествующему пункту, в котором агент, селективно адсорбирующий металл, является стиролдивинилбензольной смолой, функционализированной хелатирующей группой.

9. Способ по любому предшествующему пункту, в котором экстракт и агент, селективно адсорбирующий металл, вводят в контакт друг с другом с использованием контактирования в противотоке.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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