

(21)申請案號：099110292

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 02 日

(51)Int. Cl. : A24B15/28 (2006.01)

B01J23/745 (2006.01)

B01J37/08 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/03 日本 2009-091210

(71)申請人：日本煙草產業股份有限公司 (日本) JAPAN TOBACCO INC. (JP)

日本

(72)發明人：菅井一紀 SUGAI, KAZUNORI (JP)；井上康信 INOUE, YASUNOBU (JP)；笹川清弘 SASAKAWA, KIYOHIRO (JP)；近藤滿 KONDO, MITSURU (JP)；阪井敦 SAKAI, TSUTOMU (JP)；今井貞子 IMAI, SADA KO (JP)；村田文子 MURATA, FUMIKO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：9 共 30 頁

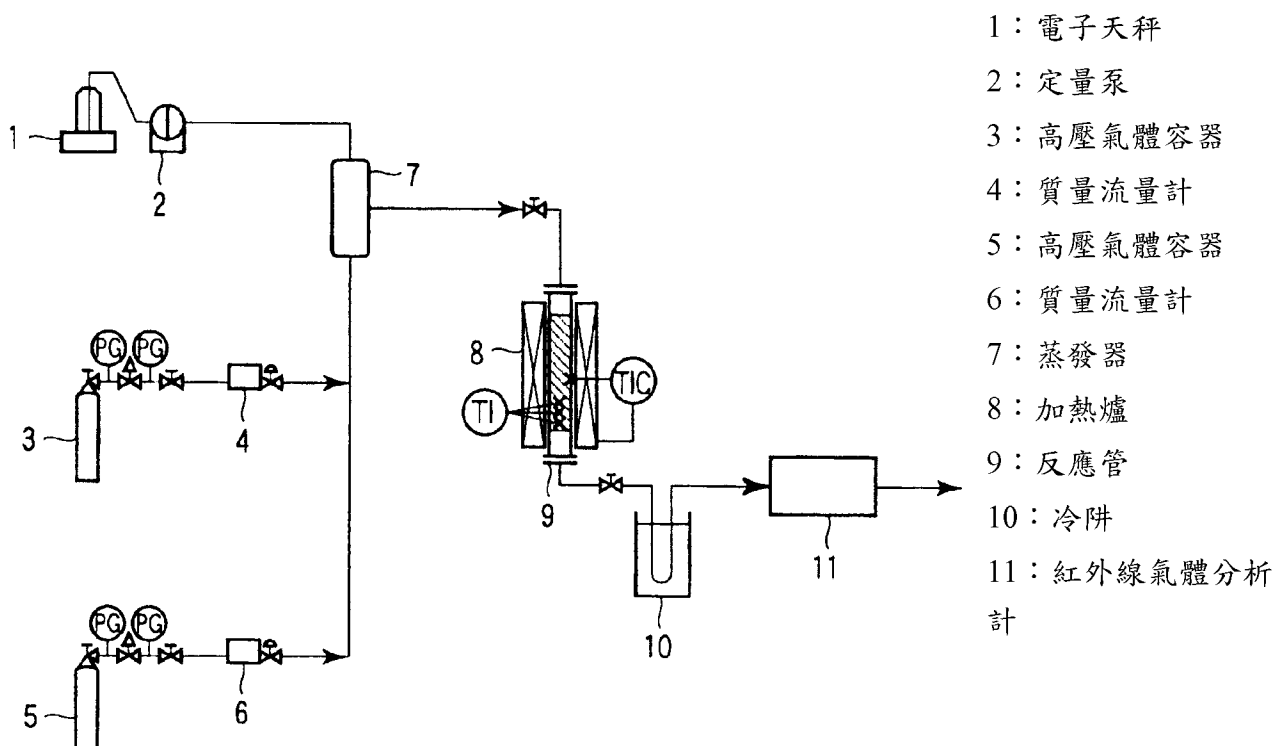
(54)名稱

吸煙物品用降低一氧化碳之觸媒及其製造方法

CARBON MONOXIDE REDUCING CATALYST FOR SMOKING GOODS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)摘要

本發明是關於使香煙主流煙中之一氧化碳降低之觸媒，以體積基準計，其 90% 以上之粒子具有 1 至 100 μ m 之範圍內之粒徑，且各粒子含有由有機酸之過渡金屬鹽經加熱所生成的過渡金屬氧化物。該觸媒可藉由將有機酸之過渡金屬鹽的粒子加熱而製造。





(21)申請案號：099110292

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 02 日

(51)Int. Cl. : A24B15/28 (2006.01)

B01J23/745 (2006.01)

B01J37/08 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/03 日本 2009-091210

(71)申請人：日本煙草產業股份有限公司 (日本) JAPAN TOBACCO INC. (JP)
日本

(72)發明人：菅井一紀 SUGAI, KAZUNORI (JP)；井上康信 INOUE, YASUNOBU (JP)；笹川清弘 SASAKAWA, KIYOHIRO (JP)；近藤滿 KONDO, MITSURU (JP)；阪井敦 SAKAI, TSUTOMU (JP)；今井貞子 IMAI, SADA KO (JP)；村田文子 MURATA, FUMIKO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：9 共 30 頁

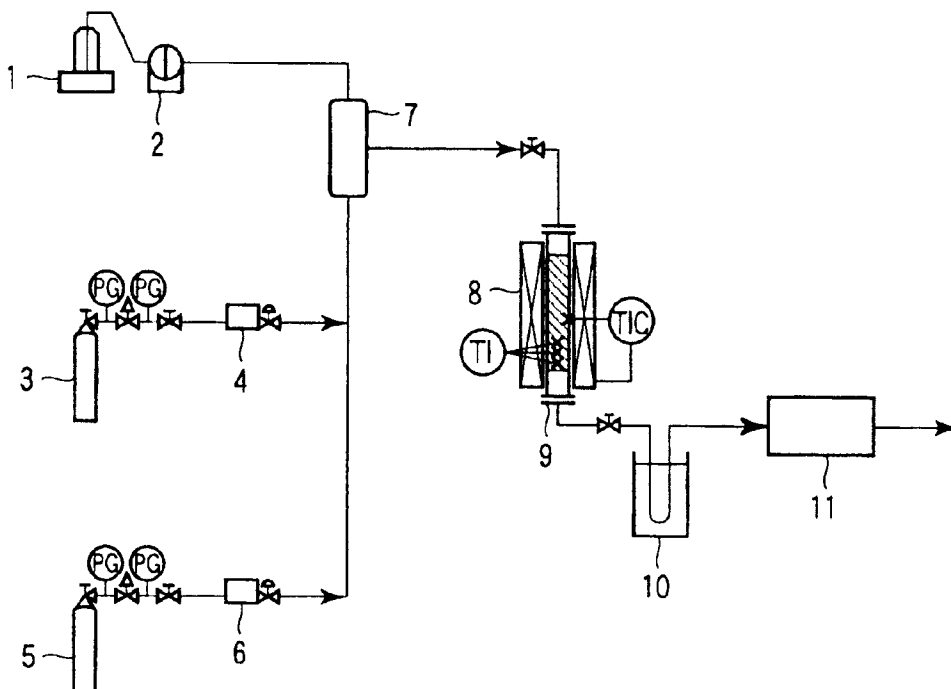
(54)名稱

吸煙物品用降低一氧化碳之觸媒及其製造方法

CARBON MONOXIDE REDUCING CATALYST FOR SMOKING GOODS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)摘要

本發明是關於使香煙主流煙中之一氧化碳降低之觸媒，以體積基準計，其 90% 以上之粒子具有 1 至 100 μ m 之範圍內之粒徑，且各粒子含有由有機酸之過渡金屬鹽經加熱所生成的過渡金屬氧化物。該觸媒可藉由將有機酸之過渡金屬鹽的粒子加熱而製造。



- 1：電子天秤
- 2：定量泵
- 3：高壓氣體容器
- 4：質量流量計
- 5：高壓氣體容器
- 6：質量流量計
- 7：蒸發器
- 8：加熱爐
- 9：反應管
- 10：冷阱
- 11：紅外線氣體分析計

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關吸煙物品用降低一氧化碳之觸媒及其製造方法。

【先前技術】

為了除去存在於香煙主流煙中之一氧化碳，提議在煙草絲、捲紙、濾嘴中添加貴金屬觸媒、過渡金屬氧化物觸媒。此等觸媒係促進使一氧化碳氧化而轉化成二氧化碳之反應。例如，在專利文獻 1 中揭示，為了使一氧化碳變換成二氧化碳，在高表面積擔體粒子上擔持奈米級的金屬粒子或是奈米級的金屬氧化物粒子，然後將其添加到煙草絲等之中。在專利文獻 2 中揭示，在細切煙草絲充填材中，加入奈米粒子形態的部份還原添加劑作為降低一氧化碳之降低劑。在專利文獻 3 中揭示，在細切煙草絲充填材等之中，物理性地堆積例如鐵氧化物之奈米粒子而作為使一氧化碳變換成二氧化碳之氧化劑。在如上述的該 3 個專利文獻中，係揭示使用奈米粒子之金屬氧化物。然而，奈米粒子在使用於吸煙物品時並不容易操作，而存在有吸煙物品之製造步驟變得複雜的問題。又，專利文獻 1 係將奈米級觸媒擔持在擔體上，由於使用擔體而有提高製造成本之傾向。在專利文獻 4 中揭示，當製造使用於吸煙物品中之碳質熱源時，該碳質熱源材料係經一種溶膠(sol)進行處理，該溶膠含有金屬氧化物前驅物(precursor)，該金屬氧化物前驅物係會變換成用以使一氧化碳變換為無害物質的金屬

氧化物觸媒者。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

專利文獻 1：日本特表 2007-527698 號公報

專利文獻 2：日本特表 2005-522206 號公報

專利文獻 3：美國專利申請公開第 2005/0263163 號

說明書

專利文獻 4：日本特開平 7-145395 號公報

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

本發明人等已確認在使用奈米級觸媒時，於高溫下奈米粒子會產生凝聚，導致一氧化碳之氧化能力會顯著下降之事實。

因此，本發明係以提供下述者作為目的：可降低香煙主流煙中之一氧化碳的量，也容易操作，並且即使在高溫下其將一氧化碳予以氧化之能力也不會下降的吸煙物品用降低一氧化碳之觸媒；以及不用複雜步驟即製造降低一氧化碳之觸媒之方法。

(解決課題之手段)

依據本發明之第 1 態樣，提供一種吸煙物品用降低一氧化碳之觸媒，其中，以體積基準計，其 90% 以上之粒子具有 1 至 100 μm 之範圍內之粒徑，且各粒子含有藉由有機酸之過渡金屬鹽的加熱所生成的過渡金屬氧化物。

又，依據本發明之第 2 態樣，提供一種吸煙物品用降

低一氧化碳之觸媒的製造方法，其包含：將有機酸之過渡金屬鹽的粒子加熱。

(發明效果)

本發明之降低一氧化碳之觸媒的粒子並不是奈米級粒子，因而在製造香煙等吸煙物品時的操作性優異。本發明之降低一氧化碳之觸媒在高溫下也不會凝聚，而保有氧化一氧化碳之能力。又，本發明的降低一氧化碳之觸媒不需要一般觸媒中必要之擔體。進一步，本發明的製造方法不要複雜之步驟。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明之各種態樣。

本發明之降低一氧化碳之觸媒是粒子狀，以體積基準計，其粒子之90%以上具有1至100 μ m之範圍內之粒徑。各粒子含有藉由有機酸之過渡金屬鹽的加熱所生成的過渡金屬氧化物。

本發明之觸媒係由於以體積基準計，其90%以上具有1至100 μ m之範圍內之粒徑，所以本發明之觸媒是與以往之由奈米粒子所構成的觸媒不同。以體積基準計，當10%以上之粒子具有未達1 μ m之粒徑時，粒子過小，而產生凝聚，或有操作變困難之傾向。以體積基準計，若10%以上之粒子之粒徑超過100 μ m，則製作吸煙物品時在充填材料或捲紙中添加觸媒時，無法使觸媒高度分散，因而不利。觸媒粒子之粒徑分布係例如可使用HORIBA公司製LA-910雷射解析／散射式粒度分布測定裝置來測定。

本發明之降低一氧化碳之觸媒，以具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積為佳。BET 比表面積未達 $10\text{m}^2/\text{g}$ 時，降低一氧化碳之能力有下降之傾向，故而不佳。BET 比表面積超過 $200\text{m}^2/\text{g}$ 時，製造步驟變得複雜之可能性會高。在此，BET 比表面積係可使用比表面積／細孔分布測定裝置 ASAP 2010(島津製作所股份有限公司製)，藉由氮吸附法並依據多點法測定而求得。

再者，本發明之降低一氧化碳之觸媒，以具有 2 至 20nm 之範圍內的平均孔徑之奈米級細孔為佳。平均細孔徑未達 2nm 時，在觸媒表面上之轉化反應 (shift reaction)($\text{CO}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CO}_2+\text{H}_2$) 中必要之水分子因為變得不容易進入細孔中，故降低一氧化碳之能力會有下降之情形。另一方面，平均細孔徑超過 20nm 時，一氧化碳與觸媒之接觸效率會有降低之情形。在此，細孔分布可使用水銀壓入法來測定。例如，可使用全自動細孔分布測定裝置 (PoreMaster 60-GT(Quanta Chrome Co.製))來測定。

本發明之降低一氧化碳之觸媒含有：藉由將有機酸之過渡金屬鹽的粒子加熱而生成的過渡金屬氧化物。

作為過渡金屬者，以選自由 Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Ce、Ir、Pt 及 Au 所成群組中之至少 1 種金屬為佳。其中以鐵為佳。在此，當使用鐵作為過渡金屬時，因為鐵是 8 面體 6 配位之結構，故在高溫下為配位基脫離之狀態，而預測其不會凝聚，且會變成具有安定結構之金屬氧化物。因此，認為其

在高溫下降低一氧化碳之能力係優異。

有機酸雖可使用任意之有機酸，但以富馬酸或是檸檬酸為佳。

由上述推知，有機酸之過渡金屬鹽係以檸檬酸鐵及富馬酸鐵為特佳。

如上述，由於本發明之吸煙物品用觸媒不是奈米粒子，因而在製造吸煙物品時的操作性優異。本發明之吸煙物品用觸媒儘管不是奈米級大小，但因為具有顯示平均細孔徑為 2 至 20nm 之範圍之細孔分布的奈米級細孔構造，故達成高達 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積。又，因為並非奈米粒子，所以在高溫下也不會凝聚，而保持其原有之高 BET 比表面積，可保有其降低一氧化碳之能力。又，在本發明之觸媒中，並不一定需要一般觸媒中必要之擔體。

有機酸之過渡金屬鹽的粒子係以在 200 至 700°C 之溫度加熱(或是燒成)為佳。在未達 200°C 之溫度中，恐怕有機酸不能充分分解，結果加熱後所得之觸媒之機能會有劣化之傾向。又，在超過 700°C 之溫度中，所調製之觸媒的降低一氧化碳之能力會有下降之傾向。有機酸之過渡金屬鹽的粒子特別以在 500 至 600°C 加熱(或是燒成)為更佳。加熱是以進行 0.1 小時至 5 小時為佳，以進行 0.5 小時至 3 小時更佳。

上述有機酸之過渡金屬鹽粒子的加熱，係以在 CO_2 、 N_2 、 H_2O 或 CO 氣體環境下，或混合該等 2 種以上之氣體

的混合氣體環境下進行為佳。其中，以在上述混合氣體環境下將有機酸之過渡金屬鹽粒子加熱為特佳。列舉混合氣體之較佳例時，有例如由 CO_2 : 5 至 20 莫耳% / N_2 : 殘餘部分所構成之混合氣體、由 CO : 1 至 10 莫耳% / CO_2 : 5 至 20 莫耳% / H_2O : 5 至 20 莫耳% / N_2 : 殘餘部分所構成之混合氣體、及由 H_2O : 5 至 20 莫耳% / N_2 : 殘餘部分所構成之混合氣體。

原料之有機酸過渡金屬鹽之粒子，以體積基準計，係以其 90% 以上具有 1 至 $100 \mu\text{m}$ 之粒徑為佳。原料之有機酸之過渡金屬鹽之粒子本身雖然幾乎不具有細孔，但藉由將其在上述加熱條件下，尤其是在上述混合氣體環境下加熱，而可實質上維持其原本之粒徑，並同時藉由有機酸過渡金屬鹽之有機酸部分的分解等而形成細孔，BET 比表面積會增大。依賴細孔徑之 BET 比表面積，可藉由有機酸過渡金屬鹽粒子之加熱溫度及加熱時間來調整。將粒子之 90% 以上具有 1 至 $100 \mu\text{m}$ 之粒徑的有機酸過渡金屬鹽粒子，藉由使用上述加熱溫度(尤其是 500°C 至 600°C)、上述加熱時間(尤其是 0.5 小時至 3 小時)、氣體環境(尤其是上述較佳之混合氣體環境)並加熱、燒成，而可達成上述 BET 比表面積及平均細孔徑。

是否有藉由加熱有機酸過渡金屬鹽而生成過渡金屬氧化物，可依據粉末 X 線繞射分析而加以確認。粉末 X 線繞射計可使用自動 X 線繞射裝置(MXP3, Mac Science 股份有限公司製)。

使用本發明之降低一氧化碳之觸媒而製造吸煙物品時，例如，可將本發明之觸媒粒子在捲紙或是煙草充填材中噴霧／塗布、或是予以混練、混入製紙。在此等添加方法中，本發明之吸煙物品用觸媒粒子的粒徑係以在 $1\ \mu\text{m}$ 至 $30\ \mu\text{m}$ 為更佳。接近未達 $1\ \mu\text{m}$ 之奈米級的粒子係在操作上有若干困難。又，粒徑過於粗大時，當擔持在充填材料或捲紙中時，無法使觸媒高度分散，因而不利。再者，在捲紙中將本發明之吸煙物品用觸媒粒子噴霧、塗布、或是予以混入製紙時，粒徑係以在 $1\ \mu\text{m}$ 左右為特佳。

實施例 1 至 2

在實施例 1 至 2 中係由觸媒前驅物調製本發明之觸媒，並評估其性能。

< 觸媒前驅物 >

就觸媒前驅物而言，係使用含有下述表 1 所示量的鐵作為元素之檸檬酸鐵(實施例 1)及富馬酸鐵(實施例 2)。檸檬酸鐵是 Nacalai tesque 公司製的產品，富馬酸鐵是和光純藥製的產品。兩種有機酸鐵都是使用通過 $75\ \mu\text{m}$ 篩孔徑之粒子。此等粒子之平均 BET 比表面積是使用比表面積／細孔分布測定裝置 ASAP 2010(島津製作所股份有限公司製)，藉由氮吸附法並依據多點法測定而求得。結果併記在表 1 中。同時，在 BET 比表面積測定前，將測定試料在室溫、減壓下靜置 2 小時(在以下之 BET 比表面積之測定中為相同)。

< 觸媒之調製 >

將上述之有機酸鐵(檸檬酸鐵、富馬酸鐵)，在由 CO_2 : 10 莫耳%及 N_2 : 殘餘部分所構成之混合氣體環境下，在 600°C 加熱 3 小時，變換成氧化鐵。是否有藉由此加熱處理而使檸檬酸鐵及富馬酸鐵分別變換成 Fe_3O_4 ，係使用自動 X 線繞射計(MXP3, Mac Science 公司製)來確認。此時，將上述加熱處理後之生成物使用瑪瑙製之乳鉢使其微粉化，藉由充填至玻璃試料板而分析。分析之條件係設定為 X 線： $\text{Cu K}\alpha$ 線，輸出功率：40kV、20mA，掃描速度：4deg / 分鐘。又，與上述同樣地測定所得觸媒之平均 BET 比表面積。結果併記在表 1 中。

< 觸媒性能之評估 >

第 1 圖是用以分析觸媒之觸媒性能(降低一氧化碳之能力)之裝置的概略構成圖。將實施例 1 至 2 所得之觸媒分別充填在加熱爐 8 內所設置之反應管 9 中。將一氧化碳(CO)氣體及二氧化碳(CO_2)氣體分別從高壓氣體容器(gas cylinder)3 及 5 經由質量流量計 4、6 來供給，以電子天秤 1 測量水，從定量泵 2 供給。上述水係與上述 CO 氣體及 CO_2 氣體一起通過蒸發器 7(200°C)。水係蒸發而變成水蒸氣。如此，在蒸發器 7 內，調製模型氣體(model gas)(CO : 4 莫耳%、 CO_2 : 8 莫耳%、 H_2O : 10 莫耳%、氮氣：殘餘部分)。將此模型氣體設成 $500,000\text{h}^{-1}$ 之空間速度(SV)之流量，使其在充填於反應管 9 中之觸媒之層(以下簡單稱為「充填層」)流通。加熱充填層，當充填層之溫度達到 600°C 後，保持同溫度，然後使模型氣體流通 3.5 小時。在第

1 圖中，PG 是壓力計，TIC 是測定反應管 9 之管壁之溫度的溫度計，TI 是測定充填層之溫度的溫度計。溫度計 TIC 所測定之溫度，係作為藉由加熱爐 8 加熱時的控制用監視器溫度使用。從反應管 9 流出之氣體在通過冷阱(cold trap)10 後，藉由堀場製作所股份有限公司製的紅外線氣體分析計(VIA-510；藉由非分散形紅外線吸收法而測定)11，經時性地將一氧化碳量予以定量。將所測定的從反應管 9 流出之氣體中的 CO 濃度的經時變化表示在第 2 圖及第 3 圖。第 2 圖中，使用實施例 1 之觸媒時的 CO 濃度之經時變化係以四角符號表示，充填層之溫度係以三角符號表示。第 3 圖中，使用實施例 2 之觸媒時的 CO 濃度之經時變化係以四角符號表示，充填層之溫度係以三角符號表示。

再者，依據上述一氧化碳之測定結果，算出 CO 氧化量、CO/Fe、CO 除去率。結果併記在表 1。又，與上述同樣地測定上述性能評估後之觸媒的 BET 比表面積，結果併記在表 1。

比較例 1

關於由 Fe_3O_4 奈米粉末(Sigma-Aldrich 公司製)所構成之觸媒的性能，除了充填在反應管 9 中之外，其餘與實施例 1 至 2 同樣地進行評估。結果表示在第 4 圖及表 1 中。在第 4 圖中，使用 Fe_3O_4 奈米粉末時的 CO 濃度之經時變化係以四角符號表示，充填層溫度係以三角符號表示。如從第 4 圖所知，使用 Fe_3O_4 奈米粉末作為觸媒時，在 600 °C 中之 CO 濃度為經時性地上昇。

同時，上述 Fe_3O_4 奈米粉末觸媒本身之平均 BET 比表面積及性能評估後的該觸媒之平均 BET 比表面積係與實施例 1 至 2 同樣地進行測定，結果併記在表 1 中。

表1

	前驅物		觸媒		鐵之量 a)		觸媒之性能			性能評估後之觸媒之平均 BET 比表面積
	化合物	平均 BET 比表面積 (m ² /g)	化合物	平均 BET 比表面積 (m ² /g)	克	毫莫耳	CO 氧化量 b)	CO/Fe c)	CO 除去率 d)	
實例 1	—	0.47	—	65.1	0.15	180.5	180.3	166.2	34.9	73.2
實例 2	檸檬酸鐵 (II)	1.48	Fe ₃ O ₄	157.8	0.15	180.5	243.7	224.6	51.7	171.4
比較例 1	—	—	Fe ₃ O ₄ 奈米粉末	42.1	0.15	180.5	133.2	122.8	35.1	10.2

a) 鐵之量：在前驅物或是充填之觸媒中所含有的鐵之質量及莫耳量

b) CO 氧化量：將模型氣體中的一氧化碳與從反應管流出的氣體中的一氧化碳之濃度差(莫耳%)乘以模型氣體的流量(每單位時間之莫耳單位之量)，並將此乘積以時間(3.5小時)積分之值乘以一氧化碳氣體之流量(每單位時間之莫耳量)，再將其以時間積分之值

c) CO/Fe：每1莫耳鐵元素之CO氧化量

d) CO 除去率：CO 轉化成 CO₂ 的轉化率

由表 1 可知，實施例 1 及 2 的觸媒係明顯地使一氧化碳氧化。源自實施例 1 的檸檬酸鐵及實施例 2 的富馬酸鐵之氧化鐵的一氧化碳氧化量，結果係高於比較例 1 之氧化鐵的奈米粉末。又，關於每 1 莫耳鐵之一氧化碳氧化量，實施例 1 及 2 也都高於比較例 1，可得到高於比較例 1 之觸媒效率。關於一氧化碳除去率，實施例 1 係達成與比較例 1 相同程度之除去率，實施例 2 係達成高於比較例 1 之除去率。又，關於所得觸媒之平均 BET 比表面積，實施例 1 及 2 也皆大於比較例 1，特別是在實施例 2 之觸媒(源自富馬酸鐵者)有非常高之值。

又，實施例 1 至 2 的源自有機酸鐵的氧化鐵在加熱條件下不會凝聚，已知在上述高溫之性能評估後也保持有高的比表面積。相對於此，比較例 1 的氧化鐵奈米粉末在上述性能評估後 BET 比表面積大幅度減少。認為此係因為奈米粒子之凝聚而造成的事實。又，已知在加熱處理中會使降低一氧化碳之能力下降。

實施例 3A

實施例 1 所使用之檸檬酸鐵粒子之細孔分布、實施例 1 藉由加熱檸檬酸鐵粒子而調製之觸媒(源自檸檬酸鐵之 Fe_3O_4)粒子的細孔分布、及該觸媒之上述性能評估(在 600°C 中加熱 3.5 小時)後之細孔分布係藉由全自動細孔分布測定裝置(PoreMaster 60-GT(Quanta Chrome Co.製))來測定。結果表示在第 5 圖。在第 5 圖中，線段 a(三角符號)表示有

關檸檬酸鐵之結果，線段 c(四角符號)是有關從檸檬酸鐵藉由加熱而調製之觸媒的結果，線段 b(圓形符號)是有關性能評估後之觸媒粒子的結果。

如第 5 圖所示，雖然檸檬酸鐵粒子幾乎不具有細孔(線段 a)，但源自檸檬酸鐵之觸媒(Fe_3O_4)粒子則具有奈米級細孔(線段 c)，又，此 Fe_3O_4 粒子在 600°C 中加熱 3.5 小時後，也維持著奈米級細孔結構(線段 b)。

實施例 3B

實施例 2 所使用之富馬酸鐵粒子之細孔分布、及實施例 2 調製之觸媒(源自富馬酸鐵之 Fe_3O_4)之上述性能評估後的細孔分布係與實施例 3A 同樣地測定。結果表示在第 6 圖。在第 6 圖中，線段 a(三角符號)表示有關富馬酸鐵粒子之結果，線段 b(圓形符號)表示有關性能評估後之觸媒粒子的結果。

如第 6 圖所示，富馬酸鐵粒子幾乎不具有奈米級細孔(線段 a)。但是，性能評估後之源自富馬酸鐵之觸媒(Fe_3O_4)粒子，係如線段 b 所示，其細孔分布因為與第 5 圖所示之源自檸檬酸鐵之觸媒(Fe_3O_4)粒子的細孔分布(第 5 圖中之線段 b)極為相似，故暗示在實施例 2 所調製之觸媒(Fe_3O_4)粒子具有奈米級細孔，且其奈米級結構是在 600°C 加熱 3.5 小時後也仍然維持著。

由第 5 圖及第 6 圖所示之結果，而認為上述所維持之奈米級細孔結構係有貢獻於在實施例 1 至 2 得到証實之源自富馬酸鐵及檸檬酸鐵之 Fe_3O_4 的在高溫環境下(600°C)之

高的降低一氧化碳之能力。

比較例 2

比較例 1 所使用之 Fe_3O_4 奈米粉末(Sigma-Aldrich 公司製)之細孔分布及其前述性能評估後之細孔分布係與實施例 3A 同樣地測定。結果表示在第 7 圖。由第 7 圖可知，雖然 Fe_3O_4 奈米粉末在性能評估(600°C 中加熱 3.5 小時)前，在第 7 圖中如線段 a(四角符號)所示，具有奈米級細孔，但在性能評估後，如線段 b(圓形符號)所示，奈米級細孔結構幾乎消失，亦即，可知由於一次粒子之凝聚而導致奈米級細孔之崩潰。認為此係在比較例 1 之性能評估中使降低一氧化碳之能力下降之原因。

實施例 4 至 5

在本實施例中，調查調製觸媒時的加熱溫度之影響。

在調製觸媒時，除了使溫度自 600°C 變更成 500°C (實施例 4)及 700°C (實施例 5)之外，其餘與實施例 2 同樣地進行處理，而由富馬酸鐵調製觸媒(Fe_3O_4)。 Fe_3O_4 之生成係以與實施例 2 同樣之方式進行確認。

除了使用本實施例所得之觸媒之外，其餘與實施例 2 同樣地進行處理，評估觸媒之性能。結果表示在表 2 中。在表 2 中也再度揭示有關實施例 2 之評估結果。

表 2

實施例	前驅物	調製觸媒時 之加熱溫度 °C	觸媒		鐵之量 a)		觸媒之性能		
	化合物		化合物	化合物	克	毫莫耳	CO氧化量 b)	CO/Fe c)	CO除去率 d)
實施例 4	—	500	—	Fe ₃ O ₄	0.15	180.5	%	%	%
實施例 2	富馬酸鐵 (II)	600	—	Fe ₃ O ₄	0.15	180.5	218.2	201.1	44.6
實施例 5		700	—	Fe ₃ O ₄	0.15	180.5	243.7	224.6	51.7
					0.15	180.5	94	86.6	21.7

a)、b)、c) 及 d) 是與表 1 相同

由表 2 可知，在 600°C 加熱所得之觸媒(實施例 2)顯示最高之一氧化碳氧化量、每 1 莫耳鐵元素之一氧化碳氧化量及一氧化碳除去率。在 500°C 加熱所得之觸媒(實施例 4)也顯示高的觸媒性能。然而，在 700°C 加熱所得之觸媒(實施例 5)則可見其一氧化碳氧化量、每 1 莫耳鐵元素之一氧化碳氧化量、一氧化碳除去率有下降之傾向。

實施例 6

評估由有機酸之過渡金屬鹽(觸媒前驅物)調製觸媒時的氣體環境對所得觸媒之降低一氧化碳之能力所造成的影響。在本實施例中，觸媒前驅物係使用實施例 2 所用之富馬酸鐵。

除了將使用之氣體環境由前述之 10 莫耳%CO₂/N₂ 殘餘部分的混合氣體變更為以下之 8 種混合氣體之外，其餘以與實施例 2 同樣之條件調製觸媒(Fe₃O₄)。Fe₃O₄ 之生成係以與實施例 2 同樣之方式進行確認。

使用之混合氣體：

混合氣體 I：10 莫耳%CO₂/N₂ 殘餘部分；

混合氣體 II：5 莫耳%CO₂/N₂ 殘餘部分；

混合氣體 III：2 莫耳%CO₂/N₂ 殘餘部分；

混合氣體 IV：5 莫耳%O₂/N₂ 殘餘部分；

混合氣體 V：2 莫耳%O₂/N₂ 殘餘部分；

模型氣體(1)：4 莫耳%CO/8 莫耳%CO₂/10 莫耳%H2O/N₂ 殘餘部分；

模型氣體(2)：4 莫耳%CO/8 莫耳%CO₂/N₂ 殘餘部

分；

混合氣體 VI：10 莫耳% H_2O / N_2 殘餘部分。

與實施例 2 同樣地評估所得觸媒之性能，將算出之每 1 莫耳鐵元素之最大 CO 氧化量(請也參考表 1 之註 b)及註 c))表示在第 8 圖。

如第 8 圖所示，當使用混合氣體 I、模型氣體(1)及(2)、以及混合氣體 VI 作為調製富馬酸鐵時之氣體時，可知產生會發揮高的降低一氧化碳之能力之觸媒。

實施例 7

測定實施例 2 所調製之源自富馬酸鐵之氧化鐵的粒徑分布。在測定中，使用 HORIBA 公司製 LA-910 雷射繞射／散射式粒度分布測定裝置。結果表示在第 9 圖。觀察第 9 圖之頻率時，有 90%以上之粒子在 1 至 $100\ \mu\text{m}$ 之範圍內，中心粒徑是 $28.55\ \mu\text{m}$ 。該測定係藉由雷射繞射／散射法而進行者，粒徑分布係以體積基準計而求得者。

實施例 8

使實施例 2 所得之觸媒(源自富馬酸鐵之氧化鐵)145g 與亞麻紙漿(lindsell 公司製)15g 分散到 2000g 之有機溶劑(乙醇與卵磷脂(lecithin)之重量比為 90:0.5 的混合液)中，調製漿液(slurry)。將該漿液澆鑄(casting)成薄片狀，或是使其在由 16 網目與 200 網目的不銹鋼金屬網重疊而成之人手操作型製紙用具上流過，而製作基量(basis weight)為 $50\text{g}/\text{m}^2$ 的香煙捲紙。此時，氧化鐵之粒徑太粗時，捲紙之平滑度會下降，粒徑太細時，已知會穿過人手操作型製紙用

具而掉落，無法擔持在捲紙上。

又，使源自富馬酸鐵之氧化鐵分散到乙醇與卵磷脂之混合液 30ml 中，而調製漿液。以相對於煙草絲重量使氧化鐵變成 10 重量%之方式，藉由使用噴霧器噴霧上述漿液，而可在煙草絲中添加氧化鐵。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係為了分析觸媒之降低一氧化碳能力而使用之裝置之概略構成圖。

第 2 圖表示藉由源自檸檬酸鐵之氧化鐵(Fe_3O_4)觸媒所處理之模型氣體中的一氧化碳濃度之經時變化圖。

第 3 圖表示藉由源自富馬酸鐵之氧化鐵(Fe_3O_4)觸媒所處理之模型氣體中的一氧化碳濃度之經時變化圖。

第 4 圖表示藉由 Fe_3O_4 奈米粉末觸媒所處理之模型氣體中的一氧化碳濃度之經時變化圖。

第 5 圖表示檸檬酸鐵、由檸檬酸鐵所調製之觸媒(Fe_3O_4)及觸媒性能評估後之該觸媒的細孔分布圖。

第 6 圖表示富馬酸鐵及由富馬酸鐵所調製之觸媒(Fe_3O_4)的觸媒性能評估後之細孔分布圖。

第 7 圖表示 Fe_3O_4 奈米粉末觸媒及觸媒性能評估後之該觸媒的細孔分布圖。

第 8 圖表示由觸媒前驅物調製觸媒時之氣體環境對於生成之觸媒的一氧化碳除去率之影響圖。

第 9 圖表示源自富馬酸鐵之氧化鐵(Fe_3O_4)觸媒的粒徑分布圖。

【主要元件符號說明】

- 1 電子天秤
- 2 定量泵
- 3、5 高壓氣體容器
- 4、6 質量流量計
- 7 蒸發器
- 8 加熱爐
- 9 反應管
- 10 冷阱
- 11 紅外線氣體分析計

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99110292 A24B 19/38 (2006.01)

※申請日： 99.4.2 ※IPC 分類： B01J 23/45 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) B01J 37/08 (2006.01)

吸煙物品用降低一氧化碳之觸媒及其製造方法

CARBON MONOXIDE REDUCING CATALYST FOR SMOKING
GOODS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

○ 二、中文發明摘要：

本發明是關於使香煙主流煙中之一氧化碳降低之觸媒，以體積基準計，其 90% 以上之粒子具有 1 至 100 μ m 之範圍內之粒徑，且各粒子含有由有機酸之過渡金屬鹽經加熱所生成的過渡金屬氧化物。該觸媒可藉由將有機酸之過渡金屬鹽的粒子加熱而製造。

三、英文發明摘要：

Disclosed is a catalyst for reducing carbon monoxide of tobacco mainstream, which has 90% or more particles with a diameter within the range of 1 to 100 μ m based on the volume, each particle contains a transitional metal oxide generated by heating a transitional metal salt of an organic acid. This catalyst can be produced by heating the particles of the transitional metal salt of organic acid.

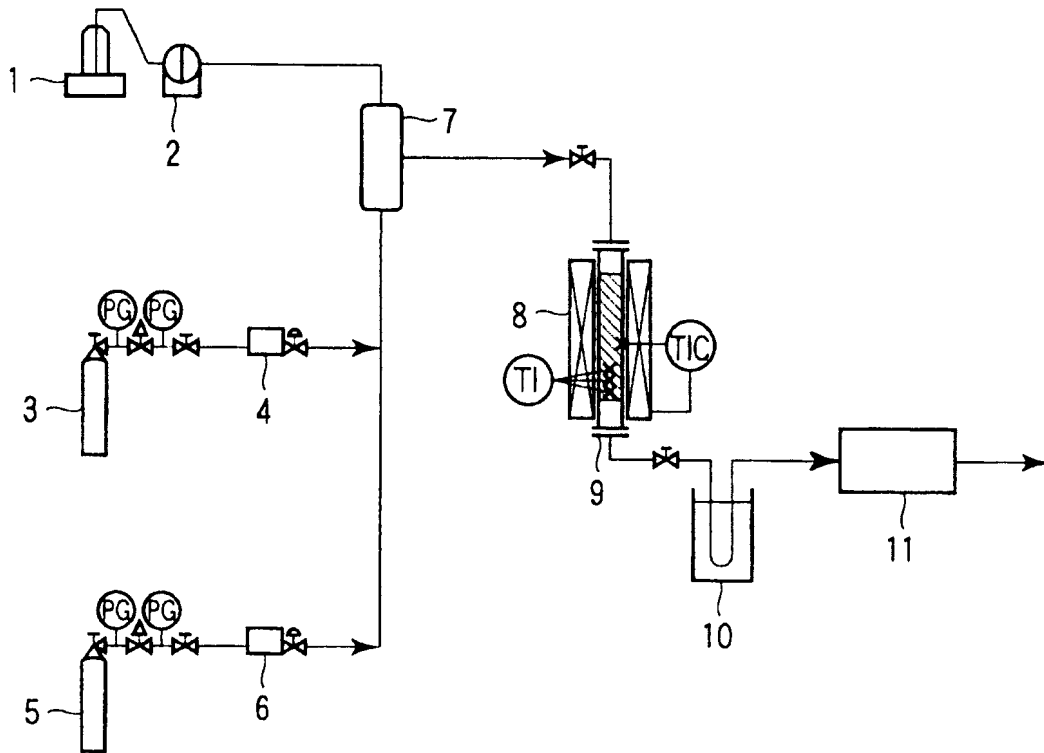
七、申請專利範圍：

1. 一種吸煙物品用降低一氧化碳之觸媒，以體積基準計，其 90% 以上之粒子具有 1 至 100 μm 之範圍內之粒徑，且各粒子含有藉由有機酸之過渡金屬鹽的加熱所生成的過渡金屬氧化物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之吸煙物品用降低一氧化碳之觸媒，其中，前述過渡金屬係選自由 Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Ce、Ir、Pt 及 Au 所成群組中之至少 1 種金屬。
3. 如申請專利範圍第 1 項之吸煙物品用降低一氧化碳之觸媒，其中，前述有機酸為富馬酸或是檸檬酸。
4. 如申請專利範圍第 1 項之吸煙物品用降低一氧化碳之觸媒，其具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積。
5. 如申請專利範圍第 1 項之吸煙物品用降低一氧化碳之觸媒，其包含具有 2 至 20nm 之平均孔徑的細孔。
6. 一種使香煙主流煙中之一氧化碳降低之觸媒的製造方法，其包含：將有機酸之過渡金屬鹽之粒子加熱。
7. 如申請專利範圍第 6 項之製造方法，其中，前述加熱是在 200 至 700°C 之溫度下進行。
8. 如申請專利範圍第 6 項之製造方法，其中，前述加熱是在 CO_2 、 N_2 、 H_2O 或 CO 氣體環境下之任一種氣體，或混合該等氣體中任 2 種以上之混合氣體環境下進行。
9. 如申請專利範圍第 6 項之製造方法，其中，前述過渡金屬係選自由 Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、

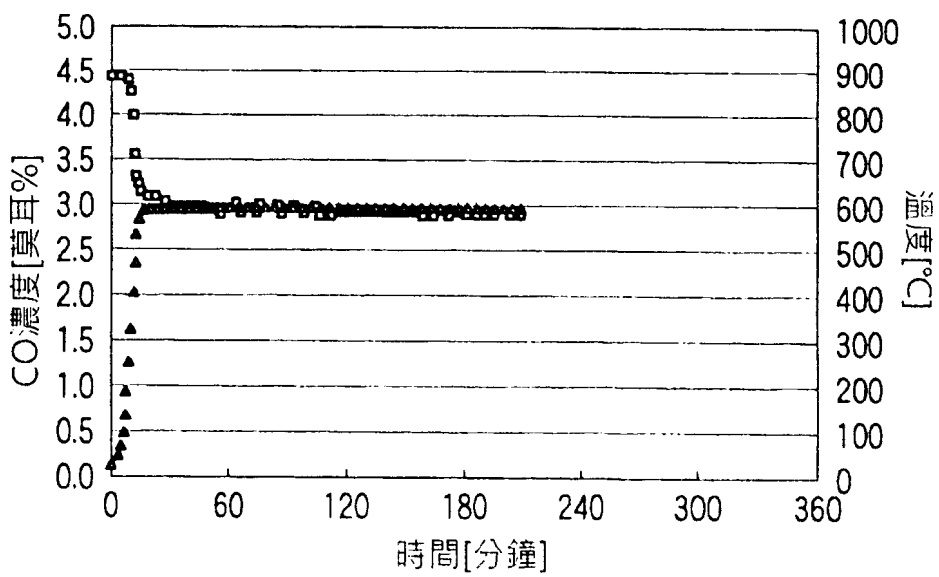
Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Ce、Ir、Pt 及 Au 所成群組中之至少 1 種金屬。

10. 如申請專利範圍第 6 項之製造方法，其中，前述有機酸為富馬酸或是檸檬酸。

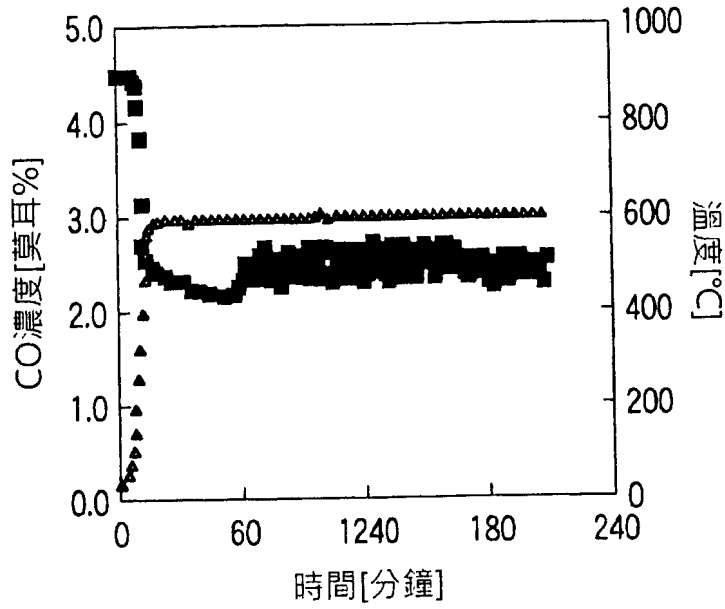
八、圖式：



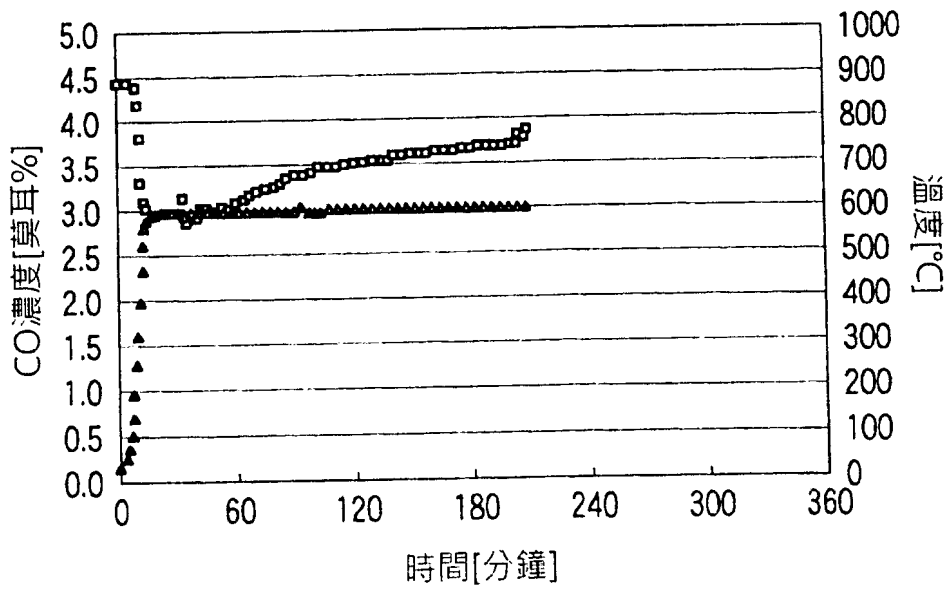
第1圖



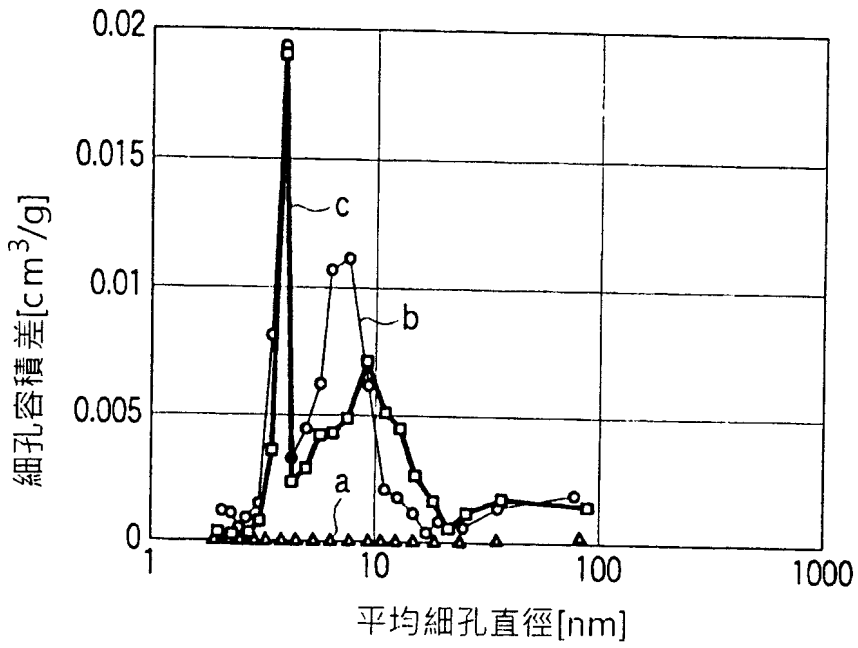
第2圖



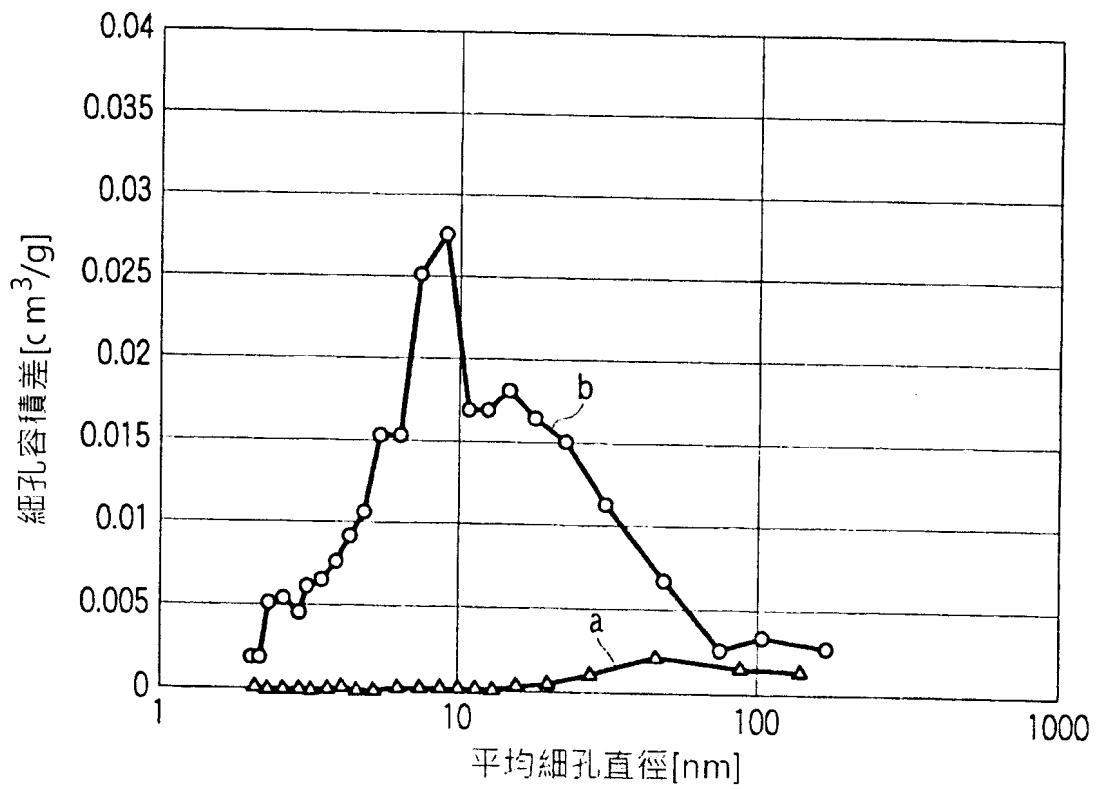
第3圖



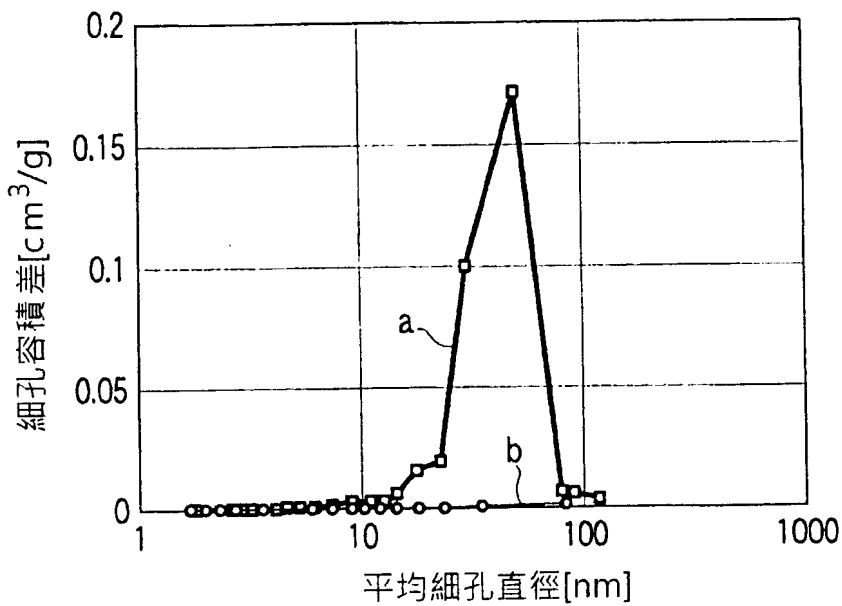
第4圖



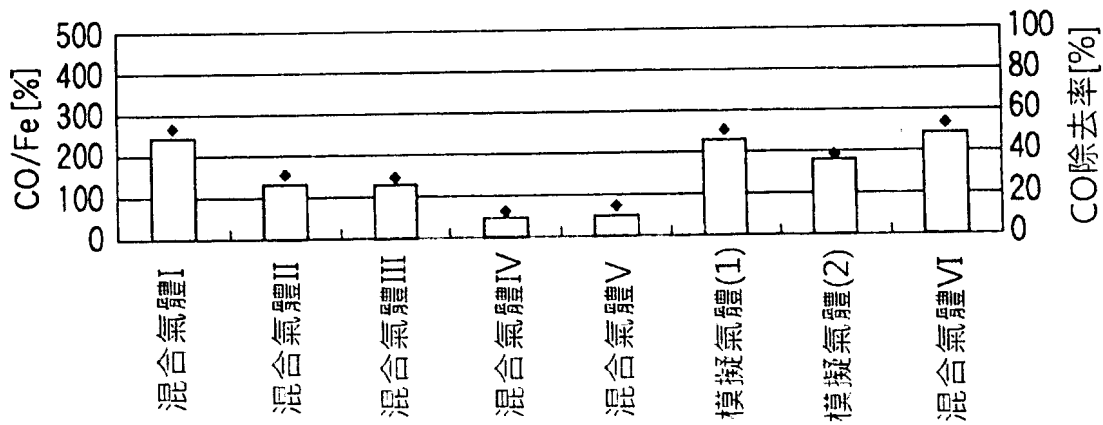
第5圖



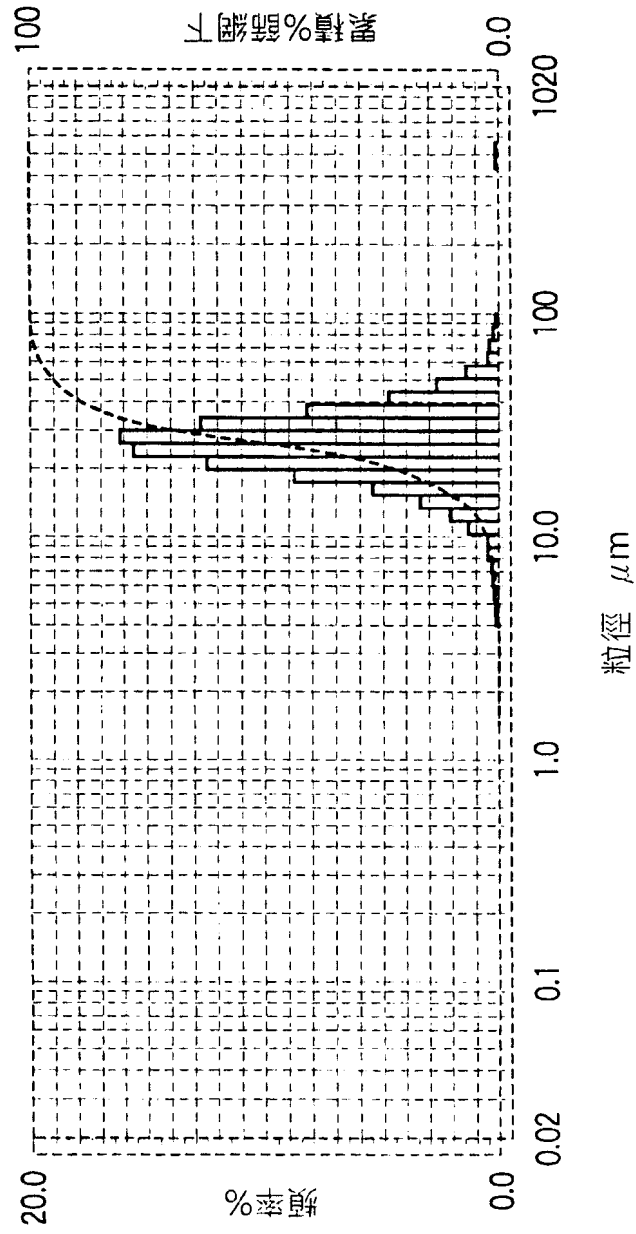
第6圖



第7圖



第8圖



第9圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 電子天秤
- 2 定量泵
- 3、5 高壓氣體容器
- 4、6 質量流量計
- 7 蒸發器
- 8 加熱爐
- 9 反應管
- 10 冷阱
- 11 紅外線氣體分析計

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。