

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910304944.7

[51] Int. Cl.

A24B 15/28 (2006.01)

B01J 23/34 (2006.01)

B01J 23/68 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

C01G 45/02 (2006.01)

[43] 公开日 2009年12月23日

[11] 公开号 CN 101606754A

[22] 申请日 2009.7.29

[21] 申请号 200910304944.7

[71] 申请人 湖南中烟工业有限责任公司

地址 410007 湖南省长沙市雨花区万家丽中路三段188号

[72] 发明人 谢兰英 刘琦 曾毅 高泽华

刘斌 胡蓉蓉 王德铮 程易

[74] 专利代理机构 长沙市融智专利事务所

代理人 颜勇

权利要求书2页 说明书5页

[54] 发明名称

降低卷烟烟气 CO、NO 热稳氧化锰分子筛催化剂的制备及应用

[57] 摘要

降低卷烟烟气 CO、NO 热稳氧化锰分子筛催化剂的制备及应用，将氧化锰分子筛用作降低 3 卷烟烟气 CO、NO 的催化材料。所述的氧化锰分子筛掺杂有金属离子。本发明的催化剂为可在高温下达到 600 - 700℃ 的热稳定性材料，沿着卷烟燃烧方向更长距离内具有催化活性，相比于前面所述催化剂更具有优势，且该材料在温度 200℃ 左右即具有高的催化活性。催化剂粉末具备的热稳定性使得其只在卷烟燃烧区最高温度点才裂解，继而保证了在卷烟烟支段更大区域内和更宽温度范围 (200 - 600℃) 内能有效降低 CO、NO。

【权利要求1】一种氧化锰分子筛的应用方法，其特征在于，将氧化锰分子筛用作降低卷烟烟气CO、NO的催化材料。

【权利要求2】根据权利要求1所述的一种氧化锰分子筛的应用方法，其特征在于，所述的氧化锰分子筛掺杂有金属离子。

【权利要求3】根据权利要求2所述的一种氧化锰分子筛的应用方法，其特征在于，所述的掺杂金属离子选自Ag、Cu或Co。

【权利要求4】根据权利要求2所述的一种氧化锰分子筛的应用方法，其特征在于，氧化锰分子筛粒子直径在15-25 nm，长度保持在500~600 nm。

【权利要求5】根据权利要求1-4中任一项所述的一种氧化锰分子筛的应用方法，其特征在于，所述的氧化锰分子筛选择在卷烟烟丝中添加。

【权利要求6】根据权利要求5所述的一种氧化锰分子筛的应用方法，其特征在于，将氧化锰分子筛制备成悬浮液，以喷涂方式添加在卷烟烟丝中，添加量为10-30mg/支。

【权利要求7】一种氧化锰分子筛的制备方法，其特征在于，步骤包括：将金属硝酸盐和硫酸锰配制成PH为0.8~1.2的硝酸溶液，缓慢滴入紫红色的高锰酸钾溶液中，硫酸锰与高锰酸钾的摩尔比维持在1.0~1.5，硝酸盐金属离子与硫酸盐锰离子的质量分率为0.1~0.5%；反应生成的黑色沉淀物在90~150℃下剧烈搅拌并回流40~60h后，经过滤，去离子水洗涤，最后在100~150℃下干燥4~6h制得。

【权利要求8】根据权利要求7所述的一种氧化锰分子筛的制备方法，其特征在于，金属硝酸盐中的金属选自Ag、Cu或Co。

【权利要求9】一种降低卷烟烟气CO、NO热稳氧化锰分子筛催化剂，其特征在于，所述的氧化锰分子筛掺杂有金属离子。

【权利要求10】根据权利要求9所述的一种降低卷烟烟气CO、NO热稳氧化锰分子筛催化剂，其特征在于，所述的掺杂金属离子选自Ag、Cu或Co。

【权利要求11】根据权利要求9或10所述的一种降低卷烟烟气CO、NO热稳氧化锰

---

分子筛催化剂，其特征在于，所述的氧化锰分子筛粒子直径在15-25 nm，长度保持在500~600 nm。

**【权利要求12】**根据权利要求9或10所述的一种降低卷烟烟气CO、NO热稳氧化锰分子筛催化剂，其特征在于，所述的氧化锰分子筛粒子的比表面积为7000- 8000m<sup>2</sup>/ g。

## 降低卷烟烟气CO、NO热稳氧化锰分子筛催化剂的制备及应用

### 技术领域

本发明属于卷烟制备技术领域，具体地说涉及一种降低卷烟烟气有害物质CO、NO的热稳定分子筛催化剂，该催化剂的制备方法与应用。

### 背景技术

自从16世纪初烟草由美洲传入欧洲以后，人们对吸烟与健康问题产生了不同的意见和争论，特别是1954年英国皇家医学会正式发表了“吸烟与健康”的报告，综述了流行病学研究、烟草消耗趋势、烟草化学成分及其致癌性、吸烟对人和动物的致病机制等多方面的资料，明确提出吸烟对人体健康是有害的，如烟气CO能导致组织缺氧。2003年5月21日，第56届世界卫生大会上通过了WHO制定的、各成员国政府已签署的《烟草控制框架公约》不仅规定了各国政府要采取和实行有效的立法、行政或其它措施防止和减少烟草消费、烟碱成瘾和接触烟草烟气等，而且还要求对烟草制品成分进行限制。同时随着人们生活水平和生活质量的不断提高，消费者对吸烟的安全性和环境保护意识也越来越强，国际烟草面临前所未有的压力。开发低危害卷烟不仅是烟草行业发展和生存的必然趋势，也是国家烟草专卖局关于行业卷烟减害降焦的发展战略之一。

为了降低卷烟烟气中的有害物质，最初在卷烟滤嘴中使用了某些特殊的滤材，包括棉花、纤维素和一些人造纤维。但是，这些滤棒一般只能降低卷烟烟气粒相成份和烟气中可冷凝成份，而对卷烟烟气气相成分如CO、NO、和/或挥发性成分却没有降低去除效果。烟草科技工作者还尝试在卷烟滤嘴中使用各种吸附剂，以期达到对部分CO进行物理吸附。如美国专利No. 4193412报导一种滤嘴吸附剂，它是两种高度分散的金属氧化物或金属氢氧化物的混合物。该吸附剂对提高吸附卷烟烟气某些物质有促进作用。美国专利No. 3407820报导了一种含氧化锰物质的卷烟滤嘴，该滤嘴能降低卷烟烟气NO<sub>x</sub>的释放量。但很显然吸附剂吸附CO的效果并不理想。众所周知，对CO具有吸附能力的吸附剂同时亦能吸附O<sub>2</sub>。当卷烟置放在空气中时，O<sub>2</sub>先被牢牢吸附在吸附剂上，吸附剂上的吸附点达到吸附饱和后，不能再吸附CO。许多已报导的吸附剂实际上都可吸附CO<sub>2</sub>气体，但是这意味着必须采取另外的方式将CO转化为CO<sub>2</sub>，这样才能被吸附剂吸附。

另外一种降低CO的方法在滤嘴里添加氧化剂或者催化剂，将CO转化成CO<sub>2</sub>。美国专利No. 4317460描述了一种在低温下将CO氧化成CO<sub>2</sub>的锡或锡的化合物催化剂，将这些催化剂和

其他的催化材料负载在微孔载体上。但是，这种催化剂放在滤嘴中存在不可避免的缺陷，如在一般吸烟条件下，卷烟燃烧产生的各种各样的副产物会导致催化剂快速失活；催化剂即使不失活，但是催化剂上的CO催化氧化反应会导致滤嘴的温度大幅上升，消费者难以接受。

一种更有效的降低烟气CO的方法是在卷烟烟支段将CO催化转化为CO<sub>2</sub>。此类催化剂如美国专利No. 4956330、No. 5050621、No. 5258330、No. 5050621描述了在卷烟烟支段添加铜的氧化物和/或二氧化锰催化降低CO。美国专利No. 5258340描述了一种氧化CO的过渡金属氧化物催化剂，美国专利No. 4125118陈述了卷烟燃烧产生的一些有害成份及其替代品，通过在卷烟燃烧位置添加少量过渡金属混合物催化降低技术。该技术的缺点是必须对该催化剂提供大量的氧化剂以达到对CO的有效降低，而且，到目前为止，在这种材料上的非均相反应仍不充分。另外，在近卷烟燃烧点的高温区内这些材料热稳定性差，非均相反应只能在远离燃烧区的小区域内发生，催化活性不充分。美国专利No. 7165553报导了具有中孔/微孔结构的沸石催化剂，将CO转化为CO<sub>2</sub>，和/或将NO转化为N<sub>2</sub>，该中孔/微孔结构催化剂对烟气有害成分具有选择性降低效果。在这两项专利里采用了纳米氧化铁，这使得催化剂在卷烟中的添加量必须增大，不利于卷烟工艺。综上所述，如果一种材料既是催化剂又是氧化剂将是催化降低CO、NO的首选材料，显然上述专利中的材料皆不具备此功能。

降低CO、NO更多的催化剂、吸附剂和/或氧化剂见美国专利No. 6371127、No. 6286516、No. 6138838、No. 5211684、No. 4744374、No. 4453553、No. 4450847、No. 4182348、No. 4108151、No. 3807416、No. 3720214等。除了现有的这些技术，降低卷烟烟气CO、NO迫切需要一种更先进和更有效的方法和材料。

#### 发明内容

本发明的目的旨在提供一种降低卷烟烟气CO、NO热稳氧化锰分子筛在卷烟中的应用方式。

本发明的还一目的旨在提供一种降低卷烟烟气CO、NO<sub>x</sub>的热稳氧化锰分子筛及其制备方法，所得到的氧化锰分子筛具有良好地热稳性能，裂解温度可达到600℃。

本发明的目的是通过下述方式实现的：

将氧化锰分子筛用作降低卷烟烟气CO、NO的催化材料。

所述的氧化锰分子筛掺杂有金属离子。

所述的掺杂金属离子选自Ag、Cu或Co。

将本发明的氧化锰分子筛制备成悬浮液，选择以喷涂方式添加在卷烟烟丝中，添加量为10-30mg/支。

一种氧化锰分子筛的制备方法，步骤包括：将金属硝酸盐和硫酸锰配制成PH为0.8~1.2的硝酸溶液，缓慢滴入紫红色的高锰酸钾溶液中，硫酸锰与高锰酸钾的摩尔比维持在1.0~1.5，硝酸盐金属离子与硫酸盐锰离子的质量分率为0.1~0.5%；反应生成的黑色沉淀物在90~150℃下剧烈搅拌并回流40~60h后，经过滤，去离子水洗涤，最后在100~150℃下干燥4~6h制得。

金属硝酸盐中的金属选自Ag、Cu或Co。

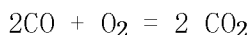
卷烟燃烧过程中CO的形成具有三种途径，有机化合物的热裂解，约30%，烟草碳化物不完全燃烧，约36%，CO<sub>2</sub>与烟草碳化物反应，约23%，催化剂的活性、温度和氧气浓度是CO和CO<sub>2</sub>形成和反映的决定性因素。烟气NO的释放量比CO小很多，主要是有机混合物的热分解、N<sub>2</sub>的燃烧、各种含氮化合物的还原反应产生。催化剂的活性、温度和氧气浓度同样是NO降低的主要因素，其中催化剂的热稳定性对降低NO的释放量可能更重要，因为NO的催化氧化反应需要更高的温度。

卷烟燃烧时主要有三个区域，即燃烧区、裂解区和冷凝区。烟丝燃烧的部分称为燃烧区，温度达到700~950℃，此区域内氧气主要是供烟丝燃烧产生CO<sub>2</sub>和水蒸气，氧气浓度极低，不完全燃烧会产生CO，碳化的烟草又使得CO<sub>2</sub>还原为CO。在此高温区域内，本发明研究的氧化剂可供氧以降低CO释放量，不需要催化剂便可达到完全燃烧。裂解区紧跟燃烧区，燃烧区燃烧产生的热量通过烟气传递到此区域内，使得此区域温度达到200~600℃，形成裂解区。这个区域内因温度不够高，主要的反应是烟草的裂解反应，是CO主要产生的区域。此区域内有少量氧气，但因温度不够高而不具备氧化性，如若有合适的催化剂将能氧化CO为CO<sub>2</sub>。影响此反应的主要因素是催化剂的热稳定性。如果催化剂在温度达到400℃就开始不稳定分解，CO氧化反应时催化剂量降低减少，另外因为CO氧化为CO<sub>2</sub>的反应速率与温度是呈指数关系，CO氧化为CO<sub>2</sub>的量大幅减少，CO得不到有效降低。本发明研制的催化剂当温度达到600℃时仍具有高的热稳定性，此区域内对CO的氧化反应具有显著的催化效果。第三个区域是冷凝区，温度在室温~200℃之间，此区域主要是烟气成分在烟丝上的冷凝/蒸发。

本发明所制备得到催化剂为可在高温下达到600~700℃的热稳定性材料，沿着卷烟燃烧方向更长距离内具有催化活性，相比于前面所述催化剂更具有优势，且该材料在温度200℃左右即具有高的催化活性。催化剂粉末具备的热稳定性使得其只在卷烟燃烧区最高温度点才裂解，继而保证了在卷烟烟支段更大区域内和更宽温度范围（200~600℃）内能有效降低CO、NO。

本发明所述催化剂粉末与现有技术中的催化剂不同之处亦是优胜之处在于催化剂粉末既

是催化剂又是氧化剂。该优势的取得在于选择和采用了热稳定性材料，即使在600-700℃高温仍具有热稳定性，但是该材料又不是极端的热稳定性，当温度高于600℃时，材料分解释放出O<sub>2</sub>，充当氧化剂角色，氧化CO：



催化剂粉末除了充当氧化剂，同时在卷烟燃烧过程中催化下述反映，降低CO和/或NO：



与现有技术的卷烟用催化剂相比，本发明还具有以下优势：

1)、本发明的用做降低卷烟烟气CO、NO催化剂的热稳氧化锰分子筛，由于加入金属离子的掺杂对分子筛材料的合成有一定的促进作用，材料在形貌上更加均一完整，可使得催化剂粒子直径在20 nm 左右，长度保持在500~600 nm；

2)、本发明的热稳氧化锰分子筛，材料的孔径分布范围比较窄，分子筛主要是由孔径均一的微孔组成，且掺杂金属离子之后分子筛的比表面积增大，比表面积为7000-8000m<sup>2</sup>/g，可超过7500m<sup>2</sup>/g，孔径分布变窄。这是由于金属原子的进入使分子筛的骨架得到伸展，从而改善了氧化锰八面体分子筛的结构性能，使得其表面的吸附性能提高，孔径更为均一，进而提高了对CO、NO的反应，效果显著。

3)、通过对催化材料在卷烟中热力学分析，本发明的热稳氧化锰分子筛选择在卷烟烟丝中添加，避免了在滤嘴中添加造成滤嘴温升的问题，进而避免了对催化材料的选取、制备过程苛刻限制。

4)、本发明的热稳氧化锰分子筛制备的悬浮液，可通过喷涂方式均匀的添加在卷烟烟丝上，解决了传统催化剂材料在卷烟中添加不均匀性问题。

5)、本发明的热稳氧化锰分子筛可显著降低卷烟烟气中CO、NO和稠环芳烃苯并[a]芘，其中CO降低可达29.2%，NO降低可达24.57%，烟气稠环芳烃苯并[a]芘降低可达28.67%。

具体实施方式：

以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定，本发明可以按发明内容所描述的任何一种方式实施。

实施例1：

以Cu（质量分率为0.5%）为基准，将一定比例的硫酸锰和硝酸银配制成PH=1的硝酸溶液，缓慢滴入紫红色的高锰酸钾溶液中，硫酸锰与高锰酸钾的摩尔比维持在1.4左右。反应生成的黑色沉淀物在100℃下剧烈搅拌并回流48h后，经过滤，去离子水洗涤，最后在110℃下干燥5h制得。催化剂制好后按10mg/支卷烟以喷涂方式添加在卷烟烟丝中。对卷烟烟支进行

烟气分析，结果表明烟丝中添加热稳氧化锰分子筛，与对照样相比，可显著降低卷烟烟气中CO、NO和稠环芳烃苯并[a]芘，其中CO降低可达24%，NO降低可达21.98%，烟气稠环芳烃苯并[a]芘降低可达22.14%。

#### 实施例2:

以Ag（质量分率为0.5%）为基准，将一定比例的硫酸锰和硝酸银配制成PH=1的硝酸溶液，缓慢滴入紫红色的高锰酸钾溶液中，硫酸锰与高锰酸钾的摩尔比维持在1.4左右。反应生成的黑色沉淀物在100℃下剧烈搅拌并回流48h后，经过滤，去离子水洗涤，最后在110℃下干燥5h制得。催化剂制好后按30mg/支卷烟以喷涂方式添加在卷烟烟丝中。对卷烟烟支进行烟气分析，结果表明烟丝中添加热稳氧化锰分子筛，与对照样相比，可显著降低卷烟烟气中CO、NO和稠环芳烃苯并[a]芘，其中CO降低可达29.2%，NO降低可达24.57%，烟气稠环芳烃苯并[a]芘降低可达28.67%。

#### 实施例3:

以Ag（质量分率为0.1%）为基准，将一定比例的硫酸锰和硝酸银配制成PH=1的硝酸溶液，缓慢滴入紫红色的高锰酸钾溶液中，硫酸锰与高锰酸钾的摩尔比维持在1.4左右。反应生成的黑色沉淀物在100℃下剧烈搅拌并回流48h后，经过滤，去离子水洗涤，最后在110℃下干燥5h制得。催化剂制好后按30mg/支卷烟以喷涂方式添加在卷烟烟丝中。对卷烟烟支进行烟气分析，结果表明烟丝中添加热稳氧化锰分子筛，与对照样相比，可显著降低卷烟烟气中CO、NO和稠环芳烃苯并[a]芘，其中CO降低可达21.7%，NO降低可达18.10%，烟气稠环芳烃苯并[a]芘降低可达24.24%。