



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03811203.5

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100353875C

[22] 申请日 2003.2.6 [21] 申请号 03811203.5

[30] 优先权

[32] 2002.4.8 [33] US [31] 10/117,220

[86] 国际申请 PCT/US2003/003456 2003.2.6

[87] 国际公布 WO2003/086112 英 2003.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.17

[73] 专利权人 菲利普莫里斯生产公司

地址 瑞士纳沙泰尔

[72] 发明人 M·哈加利戈尔 李 平

[56] 参考文献

US 4,874,000 1989.10.17

US 4,193,412 1980.3.18

US 5,074,321 1991.12.24

WO 87/06104 1987.10.22

审查员 曹智敏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 宁家成

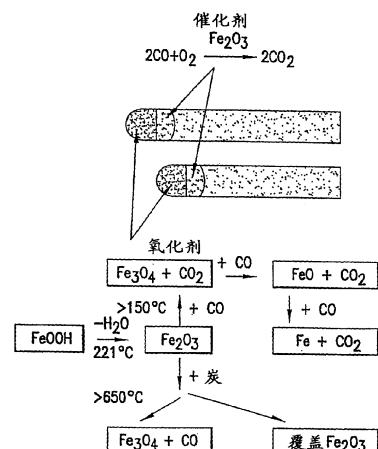
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 23 页

[54] 发明名称

切割填充烟草组合物、香烟和制造香烟的方法

[57] 摘要

本发明提供了涉及羟基氧化物的使用的切割填充烟草组合物、香烟、制造香烟的方法及吸香烟的方法，所述羟基氧化物能够分解形成至少一种产物，该产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂。吸烟时香烟的燃烧区（其中 Fe_2O_3 纳米粒子起氧化剂的作用）和吸烟时香烟的热解区（其中 Fe_2O_3 纳米粒子起催化剂的作用），以及在这些区域所发生的相关反应。



1. 一种切割填充烟草组合物，包含烟草和除缩水氢氧化铝以外的羟基氧化物，其中在所述的切割填充烟草组合物燃烧过程中，所述的羟基氧化物能够分解形成至少一种产物，该产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂，和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。
2. 权利要求 1 的切割填充烟草组合物，其中所述的羟基氧化物选自 FeOOH、TiOOH 及其混合物。
3. 权利要求 1 的切割填充烟草组合物，其中所述的羟基氧化物和/或由所述羟基氧化物在切割填充烟草组合物燃烧过程中分解形成的产物呈纳米粒子形式。
4. 权利要求 1 的切割填充烟草组合物，其中所述的羟基氧化物能够在切割填充烟草组合物燃烧过程中分解形成选自 Fe_2O_3 、 TiO_2 及其混合物的至少一种产物。
5. 权利要求 1 的切割填充烟草组合物，其中由羟基氧化物在切割填充烟草组合物燃烧过程中分解形成的产物以可有效地将至少 50% 的一氧化碳转化为二氧化碳的量存在。
6. 权利要求 1 的切割填充烟草组合物，其中所述的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在切割填充烟草组合物燃烧过程中分解形成的产物具有小于约 500 nm 的平均粒子大小。
7. 权利要求 6 的切割填充烟草组合物，其中所述的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在切割填充烟草组合物燃烧过程中分解形成的产物具有小于约 100 nm 的平均粒子大小。
8. 权利要求 7 的切割填充烟草组合物，其中所述的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在切割填充烟草组合物燃烧过程中分解形成的产物具有小于约 50 nm 的平均粒子大小。
9. 权利要求 8 的切割填充烟草组合物，其中所述的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在切割填充烟草组合物燃烧过程中分解形成的产物具有小于约 5 nm 的平均粒子大小。

10. 一种包含烟草棒的香烟，其中所述的烟草棒包含含有烟草和除缩水氢氧化铝以外的羟基氧化物的切割填充烟草组合物，其中在吸香烟过程中，所述的羟基氧化物能够分解形成至少一种产物，该产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂，和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。

11. 权利要求 10 的香烟，其中所述的羟基氧化物选自 FeOOH、TiOOH 及其混合物。

12. 权利要求 10 的香烟，其中所述的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在切割填充烟草组合物燃烧过程中分解形成的产物呈纳米粒子形式。

13. 权利要求 10 的香烟，其中所述的羟基氧化物能够在吸香烟过程中分解，形成选自 Fe_2O_3 、 TiO_2 及其混合物的至少一种产物。

14. 权利要求 10 的香烟，其中由羟基氧化物在吸香烟过程中分解形成的所述产物以可有效地将至少 50% 的一氧化碳转化为二氧化碳的量存在。

15. 权利要求 10 的香烟，其中所述的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在吸香烟过程中分解形成的产物具有小于约 500 nm 的平均粒子大小。

16. 权利要求 15 的香烟，其中所述的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在吸香烟过程中分解形成的产物具有小于约 100 nm 的平均粒子大小。

17. 权利要求 16 的香烟，其中所述的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在吸香烟过程中分解形成的产物具有小于约 50 nm 的平均粒子大小。

18. 权利要求 17 的香烟，其中所述的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在吸香烟过程中分解形成的产物具有小于约 5 nm 的平均粒子大小。

19. 权利要求 10 的香烟，其中所述香烟每支包含 5 mg 至 200 mg 的所述羟基氧化物。

20. 权利要求 19 的香烟，其中所述香烟每支包含 40 mg 至 100 mg 的所述羟基氧化物。

21. 一种制造香烟的方法，包括

(i) 将除缩水氢氧化铝以外的羟基氧化物加入到切割填充烟草中，其中所述的羟基氧化物能够在吸香烟过程中分解而形成至少一种产物，

该产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂，和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂；

(ii) 将包含所述羟基氧化物的切割填充烟草提供给制烟机以形成烟草棒；和

(iii) 将烟草棒周围裹上包装纸以形成香烟。

22. 权利要求 21 的方法，其中所述的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在切割填充烟草组合物燃烧过程中分解形成的产物呈纳米粒子形式。

23. 权利要求 22 的方法，其中在步骤(i)中所使用的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在吸香烟过程中分解形成的产物具有小于约 100 nm 的平均粒子大小。

24. 权利要求 23 的方法，其中在步骤(i)中所使用的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在吸香烟过程中分解形成的产物具有小于约 50 nm 的平均粒子大小。

25. 权利要求 24 的方法，其中在步骤(i)中所使用的羟基氧化物和/或由羟基氧化物在吸香烟过程中分解形成的产物具有小于约 5 nm 的平均粒子大小。

26. 权利要求 21 的方法，其中生产的香烟每一支包含 5 mg 至 200 mg 的所述羟基氧化物。

27. 权利要求 26 的方法，其中生产的香烟每一支包含 40 mg 至 100 mg 的所述羟基氧化物。

28. 权利要求 21 的方法，其中在步骤(i)中使用的所述羟基氧化物选自 FeOOH、TiOOH 及其混合物。

29. 权利要求 28 的方法，其中在步骤(i)中使用的所述羟基氧化物是 FeOOH。

30. 权利要求 21 的方法，其中在步骤(i)中使用的所述羟基氧化物能够分解，形成选自 Fe₂O₃、TiO₂ 及其混合物的至少一种产物。

31. 权利要求 30 的方法，其中由羟基氧化物在吸香烟过程中分解形成的所述产物以可有效地将至少 50% 的一氧化碳转化为二氧化碳的量存在。

切割填充烟草组合物、香烟和制造香烟的方法

技术领域

广义而言，本发明涉及减少吸烟时香烟的主流烟中一氧化碳的量的方法。更具体而言，本发明涉及切割填充烟草组合物、香烟、制造香烟的方法及吸香烟的方法，其中涉及羟基氧化物的应用，该羟基氧化物在吸烟过程中分解而产生一种或多种产物，所述产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。

背景技术

减少吸烟时香烟的主流烟中一氧化碳量的不同方法已被提出。例如，英国专利 863,287 描述了在制造烟草制品之前处理烟草的方法，以便在吸该烟草制品时除去或改良不完全燃烧的产物。此外，有人建议了包含吸收剂（通常在过滤嘴中）的香烟，用于物理吸收一些一氧化碳。在例如美国重新发行专利 RE 31,700；美国专利 4,193,412；英国专利 973,854；英国专利 685,822；英国专利 1,104,993 和瑞士专利 609,217 中描述了香烟过滤嘴和过滤材料。然而，这样的方法通常不完全有效。

在例如美国专利 4,317,460；4,956,330；5,258,330；4,956,330；5,050,621 和 5,258,340 以及英国专利 1,315,374 中描述了用于将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。将常规的催化剂引入香烟中的缺点包括为了实现一氧化碳的显著减少，需要在过滤嘴中引入大量的氧化剂。而且，如果考虑到非均相反应的低效率，所需要的氧化剂的量将会更大。

为了各种目的，金属氧化物如氧化铁也被引入香烟中。见例如国际公布 WO 87/06104 和 WO 00/40104 以及美国专利 3,807,416 和 3,720,214。为了各种其它目的，也有人提出了将氧化铁引入烟草制品中。例如，氧化铁已被描述作为颗粒无机填充物（例如美国专利

4,197,861; 4,195,645 和 3,931,824), 用作着色剂(例如美国专利 4,119,104), 和以粉末形式作为燃烧调节物(例如美国专利 4,109,663)。此外, 有几篇专利描述了用粉末化的氧化铁处理填充烟草材料来改进味道、颜色和/或外观(例如美国专利 6,095,152; 5,598,868; 5,129,408; 5,105,836 和 5,101,839)。然而, 以前的将金属氧化物如 FeO 或 Fe₂O₃, 引入到香烟中的尝试没有导致主流烟中一氧化碳的有效较少。

尽管发展至今, 仍然需要用于减少吸烟时香烟的主流烟中一氧化碳量的改进的和更有效的方法和组合物。优选地, 这样的方法和组合物不应该包括昂贵的或耗时的制造和/或加工步骤。更优选地, 它应该可以在吸烟时催化或氧化一氧化碳, 不仅在香烟的过滤嘴区, 而且在沿香烟的全部长度上。

发明简述

本发明提供切割填充烟草(cut filler)组合物、香烟、制造香烟的方法及吸香烟的方法, 其中涉及羟基氧化物的应用, 该羟基氧化物能够分解成至少一种产物, 所述产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。

本发明的一个实施方案涉及包含烟草及羟基氧化物的切割填充烟草组合物, 其中在所述切割填充烟草组合物燃烧过程中, 所述羟基氧化物能够分解而形成至少一种产物, 该产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂, 和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。

本发明的另一个实施方案涉及包含烟草棒(tobacco rod)的香烟, 其中所述的烟草棒包含含有烟草和羟基氧化物的切割填充烟草组合物。在吸该香烟过程中, 所述羟基氧化物能够分解而形成至少一种产物, 该产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂, 和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。所述香烟优选每一支包含约 5 mg 至约 200 mg, 更优选约 40 mg 至约 100 mg 的所述羟基氧化物。

本发明的又一个实施方案涉及制造香烟的方法, 包括(i)将羟基氧化物加入到切割填充烟草中, 其中所述的羟基氧化物能够在吸香烟过程

中分解而形成至少一种产物，该产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂，和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂；(ii)将包含所述羟基氧化物的切割填充烟草提供给制烟机以形成烟草棒；和(iii)将烟草棒周围裹上包装纸以形成香烟。这样生产的香烟每一支优选包含约5 mg至约200 mg，更优选约40 mg至约100 mg的所述羟基氧化物。

本发明的另一个实施方案涉及吸上述香烟的方法，其包括点燃该香烟以形成烟并吸入烟，其中在吸所述香烟过程中，所述的羟基氧化物能够分解形成至少一种产物，该产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂，和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。

在本发明的一个优选实施方案中，所述羟基氧化物能够分解而形成至少一种产物，该产物能够既作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂，又作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。优选的羟基氧化物包括但不限于FeOOH、AlOOH、TiOOH及其混合物，FeOOH是特别优选的。优选地，该羟基氧化物能够分解而形成选自 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 及其混合物的至少一种产物。优选地，由羟基氧化物在切割填充烟草组合物燃烧过程中分解形成的产物存在的量可有效地将至少50%的一氧化碳转化为二氧化碳。

在另一个优选的实施方案中，所述羟基氧化物和/或羟基氧化物在切割填充烟草组合物燃烧过程中分解形成的产物呈纳米粒子的形式，优选平均粒子大小小于约500 nm，更优选平均粒子大小小于约100 nm，更优选平均粒子大小小于约50 nm，最优选平均粒子大小小于约5 nm。

附图简要说明

考虑以下的详细说明并结合附图，将可以了解本发明的各种特征和优点，其中：

图1描绘了一氧化碳形成二氧化碳的氧化反应的吉布斯自由能和焓的温度依赖性。

图2描绘了二氧化碳通过碳形成一氧化碳的转化率的温度依赖性。

图 3 描绘了碳、氧、一氧化碳、二氧化碳和氢气之间不同反应的吉布斯能变化的对比。

图 4 描绘了二氧化碳在不同的温度下分别通过碳和氢形成一氧化碳的百分转化率。

图 5 描绘了涉及 Fe(III) 和 / 或一氧化碳的几个反应的吉布斯能变化。

图 6 描绘了在一段温度范围内一氧化碳分别通过 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 形成二氧化碳的转化率。

图 7 描绘了在一段温度范围内 FeOOH 分解的吉布斯能变化。

图 8 分别描绘了在一段温度范围内 FeOOH 分解和 Fe_2O_3 还原的焓的变化。

图 9 描绘了平均粒子大小约 3 nm 的 Fe_2O_3 纳米粒子 (得自 MACHI, Inc., King of Prussia, PA 的 NANOCAT® Superfine Iron Oxide (SFI0)) 与平均粒子大小约 5 μm 的 Fe_2O_3 粉末 (得自 Aldrich Chemical Company) 的催化活性的对比。

图 10 描绘了吸烟时香烟的燃烧区 (其中 Fe_2O_3 纳米粒子作为氧化剂) 和吸烟时香烟的热解区 (其中 Fe_2O_3 纳米粒子作为催化剂)，以及在这些区域发生的相关反应。

图 11A 描绘了燃烧区、热解/蒸馏区及冷凝/过滤区，图 11B、11C 和 11D 分别描绘了吸烟时沿香烟长度上的氧、二氧化碳和一氧化碳的相对浓度。

图 12 描绘了石英流动管反应器的示意图。

图 13 描绘了在使用 Fe_2O_3 纳米粒子作为催化剂用氧来氧化一氧化碳以产生二氧化碳时，一氧化碳、二氧化碳和氧的产生量对温度的依赖性。

图 14 图解说明了在使用 Fe_2O_3 纳米粒子作为 Fe_2O_3 与一氧化碳反应生成二氧化碳和 FeO 的氧化剂时，一氧化碳、二氧化碳和氧的相对产量。

图 15A 和 15B 图解说明了在以 Fe_2O_3 作为催化剂时一氧化碳和二氧化碳的反应级数。

图 16 描绘了使用 Fe_2O_3 纳米粒子作为反应催化剂时，一氧化碳与氧

反应生成二氧化碳的反应活化能和指数前因子的测量。

图 17 描绘了流量分别为 300mL/min 和 900 mL/min 时一氧化碳转化率对温度的依赖性。

图 18 描绘了水的污染和失活的研究，其中曲线 1 表示 3 %H₂O 的情况，曲线 2 表示没有水的情况。

图 19 描绘了用于在评价不同的催化剂和催化剂前体时模拟香烟的流动管反应器。

图 20 描绘了在没有催化剂存在的条件下一氧化碳和二氧化碳生产的相对量。

图 21 描绘了在有 Fe₂O₃ 纳米粒子催化剂存在的条件下一氧化碳和二氧化碳生产的相对量。

发明详述

本发明提供切割填充烟草组合物、香烟、制造香烟的方法及吸香烟的方法，其中涉及羟基氧化物的应用，该羟基氧化物能够在吸烟过程中分解成至少一种产物，所述产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。通过本发明，可以减少主流烟中一氧化碳的量，由此也减少到达吸烟者和/或作为二手烟释放的一氧化碳的量。

术语“主流”烟是指经过烟草棒并从过滤嘴端冒出的气体混合物，即在吸香烟过程中冒出的或从香烟的烟嘴端吸出的烟量。主流烟含有通过香烟的点燃区以及通过香烟的包装纸吸入的烟。

存在于主流烟中，并在吸烟过程中形成的所有一氧化碳来自三个主要来源的结合：热分解（约 30%）、燃烧（约 36%）和碳化烟草作用下的二氧化碳的还原（约 23%）。来自热分解的一氧化碳的形成开始于约 180°C，结束于约 1050°C，并且主要由化学动力学控制。燃烧时一氧化碳和二氧化碳的形成主要由氧向表面的扩散（k_d）和表面反应（k_s）控制。在 250°C 时 k_d 和 k_s 大约相同。在 400°C 时反应变成分散控制的。最后，二氧化碳在碳化烟草或炭作用下的还原在约 390°C 或以上的温度下发生。除烟

草成分外，温度和氧浓度是影响一氧化碳和二氧化碳的形成和反应的两个最重要的因素。

尽管不希望受理论的束缚，但据信羟基氧化物在切割填充烟草的燃烧或吸香烟的条件下分解而产生催化剂或氧化剂化合物，它们作用于在吸烟时在香烟的不同区域中发生的各种反应。在吸烟过程中，香烟中有三个明显不同的区域：燃烧区、热解/蒸馏区及冷凝/过滤区。首先，“燃烧区”是吸香烟过程中产生的香烟的燃烧带，通常在香烟的点着的一端。燃烧区的温度为约 700℃ 至约 950℃，并且加热速度可以高达 500℃/秒。氧的浓度在此区域较低，因为氧在烟草燃烧而产生一氧化碳、二氧化碳、水蒸气和各种有机物的过程中被消耗。该反应是高度放热的，并且这里所产生的热量由气体携带到热解/蒸馏区。在燃烧区中低的氧浓度以及高温导致二氧化碳被碳化烟草还原成一氧化碳。在燃烧区，希望使用可原位分解形成氧化剂的羟基氧化物，所述氧化剂可以在无氧的条件下将一氧化碳转化为二氧化碳。所述氧化反应开始于约 150℃，在温度高于约 460℃ 时达到最大活性。

其次，“热解区”是在燃烧区之后的区域，其中温度为约 200℃ 至约 600℃。这里是产生大部分一氧化碳的区域。此区域中主要的反应是烟草的热解（即热降解），该反应利用燃烧区中产生的热量产生一氧化碳、二氧化碳、烟组分及炭。在此区域中存在一些氧，这样希望使用原位分解产生用于将一氧化碳氧化为二氧化碳的催化剂的羟基氧化物。催化反应开始于 150℃，在约 300℃ 时达到最大活性。在一个优选的实施方案中，所述催化剂在其被用作催化剂后可以还保留氧化剂的能力，以便它也可以在燃烧区还起到氧化剂的作用。

最后，存在其中温度为室温至约 150℃ 的冷凝/过滤区。主要的过程是烟组分的冷凝/过滤。一些一氧化碳和二氧化碳从香烟中扩散出去，而一些氧扩散进香烟中。然而一般来说，氧的含量不会恢复到大气的水平。

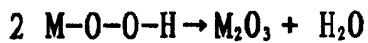
在 2001 年 8 月 31 提交的、标题为“减少香烟的主流烟中一氧化碳的氧化剂/催化剂纳米粒子”的共同转让的 U.S.P 专利申请号

09/942,881 中，描述了用于减少主流烟中一氧化碳量的不同的氧化剂/催化剂纳米粒子。该申请的公开内容通过引用全部结合在此。尽管这些催化剂的使用减少了吸烟时主流烟中一氧化碳的量，但还希望最小化或防止香烟填充物中使用的催化剂的污染和/或失活，特别是在长时间储存后。实现这种结果的一种可能方式是使用羟基氧化物，以在吸香烟过程中原位产生催化剂或氧化剂。例如，在吸香烟过程中典型地达到的温度，如约 200°C 以上的温度下，FeOOH 分解而形成 Fe₂O₃ 和水。

“羟基氧化物”是指含氢过氧部分，即“-O-O-H”的化合物。羟基氧化物的实例包括但不限于 FeOOH、AlOOH 和 TiOOH。可以使用能够在吸香烟过程中所达到的温度条件下分解产生作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂和/或催化剂的化合物的任何适宜的羟基氧化物。在本发明的一个优选实施方案中，所述羟基氧化物形成能够既作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂，又作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂的产物。还可以使用羟基氧化物的组合来获得这种效果。

优选地，适宜的羟基氧化物的选择要考虑例如以下因素：在储存条件下活性的稳定性和保存性，低成本和充裕的供给。优选地，羟基氧化物是有益于健康的材料。而且，优选所述的羟基氧化物在吸烟过程中不反应或形成不想要的副产物。

在存在于切割填充烟草组合物或香烟中时，优选的羟基氧化物在典型的室温和压力以及延长的储存条件下是稳定的。优选的羟基氧化物包括在吸香烟过程中分解形成金属氧化物的无机羟基氧化物。例如，在以下反应中，M 表示金属：



任选地，也可以以混合物或组合形式使用一种或多种羟基氧化物，其中所述羟基氧化物可以是不同的化学实体，或者相同的金属羟基氧化物的不同形式。优选的羟基氧化物包括但不限于 FeOOH、AlOOH、TiOOH 及其混合物，其中 FeOOH 是特别优选的。其它优选的羟基氧化物包括能够分解形成选自 Fe₂O₃、Al₂O₃、TiO₂ 及其混合物的至少一种产物的那些羟基氧化物。特别优选的羟基氧化物包括 FeOOH，特别是 α -FeOOH(针铁

矿)形式的 FeOOH; 然而, 也可以使用其它形式的 FeOOH, 如 γ -FeOOH(纤铁矿)、 β -FeOOH(正方针铁矿(akaganeite))和 δ' -FeOOH(大方纤铁矿(feroxyhite))。其它优选的羟基氧化物包括 γ -AlOOH(勃姆石)和 α -AlOOH(水铝石)。所述羟基氧化物可以用任何适宜的技术制造, 或从商业供应商如 Milwaukee, Wisconsin 的 Aldrich Chemical Company 购买。

FeOOH 是优选的, 因为它在热降解时产生 Fe_2O_3 。 Fe_2O_3 是优选的催化剂/氧化剂, 因为还不知道它会产生任何不希望的副产物, 且反应后仅被还原成 FeO 或 Fe 。而且, 在 Fe_2O_3 用作催化剂/氧化剂时, 它不会被转化为危害环境的材料。另外, 由于 Fe_2O_3 和 Fe_2O_3 纳米粒子都是经济的且容易获得的, 所以可以避免使用贵金属。而且, Fe_2O_3 能够既作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂, 又作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。

在选择羟基氧化物时, 对技术人员显而易见的是, 可以将各种热力学关注考虑在内, 以确保氧化作用和/或催化作用会有效地发生。作为参考, 图 1 显示了一氧化碳至二氧化碳的氧化反应的吉布斯自由能和焓的温度依赖性的热力学分析。图 2 显示了二氧化碳用碳转化形成一氧化碳的百分数的温度依赖性。

以下的热力学方程式在分析有关反应的极限及其对温度的依赖性时是有用的:

在 $p = 1 \text{ atm}$ 时,

$$C_v = a + b \cdot y + c \cdot y^{-1} + d \cdot y^2 \quad \text{单位为 J/(mol \cdot K)}$$

$$H = 10^3 [H^\ddagger + a \cdot y + (b/2) \cdot y^2 - c \cdot y^{-1} + (d/3) \cdot y^3] \quad \text{单位为 J/mol}$$

$$S = S^\ddagger + a \cdot \ln(T/K) + b \cdot y - (c/2) \cdot y^{-1} + (d/2) \cdot y^2 \quad \text{单位为 J/(mol \cdot K)}$$

$$G = 10^3 [H^\ddagger - S^\ddagger \cdot y - a \cdot y \cdot \ln(T-1) - (b/2) \cdot y^2 - (c/2) \cdot y^{-1} - (d/6) \cdot y^3] \quad \text{单位为 J/mol}$$

$$\text{其中 } y = 10^3 / T$$

平衡常数 K_e 可以从 ΔG 计算出来: $K_e = \exp[-\Delta G / (R \cdot T)]$ 。对于一些反应, 或者转化率的百分数 α 可以从 K_e 计算出来。

表 1 热力学参数和常数

	A	B	C	d	H°	S°
C(石墨)	0.109	38.940	-0.146	-17.385	-2.101	-6.546
CO(气体)	30.962	2.439	-0.280		-120.809	18.937
CO ₂ (气体)	51.128	4.368	-1.469		-413.886	-87.937
O ₂ (气体)	29.154	6.477	-0.184	-1.017	-9.589	36.116
FeO(固体)	48.794	8.372	-0.289		-281.844	-222.719
Fe ₂ O ₃ (固体)	91.558	201.970			-1151.755	-435.650
FeOOH(固体)	98.278	77.818	-1.485		-861.153	-504.059
H ₂ O(蒸汽)	34.376	7.841	-0.423		-253.871	-11.75
H ₂ (气体)	26.882	3.568	0.105		-7.823	-22.966

图 3 显示了涉及碳、一氧化碳、二氧化碳和氧的不同反应的吉布斯自由能变化的对比。如图中所示，碳至一氧化碳的氧化反应和一氧化碳至二氧化碳的氧化反应都是热力学有利的。根据反应的 ΔG ，碳至二氧化碳的氧化更有利。一氧化碳至二氧化碳的氧化也非常有利。因此，在燃烧区，二氧化碳应该是主要产物，除非缺氧。如图 3 所示，在氧缺乏的条件下，二氧化碳可以被碳还原成一氧化碳。还存在这样的可能性，即二氧化碳可以被氢还原成一氧化碳，因为在燃烧过程中也产生氢。

图 4 显示了在不同的温度下，在氧缺乏的条件下，二氧化碳分别被碳和氢转化为一氧化碳的百分数。二氧化碳被碳的还原开始于约 700K，其非常接近于试验所观察到的约 400°C。在燃烧区，其中温度为约 800 °C，如图 4 中所示，约 80% 的二氧化碳将被还原成一氧化碳。尽管二氧化碳可以被氢气还原，但是因为氢气快速地扩散出香烟，所以该反应不太可能。

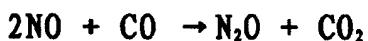
图 5-8 图解说明了使用铁化合物作为香烟中的将一氧化碳氧化成二氧化碳的氧化剂和/或催化剂的效果。如图 5 中所示，对于 Fe₂O₃，甚至在室温下，一氧化碳至二氧化碳的氧化在能量方面也是有利的。在更

高的温度下，碳借助于 Fe_3O_4 的氧化也变为在能量上有利。对于 Fe_3O_4 与碳和一氧化碳的反应观察到了相似的趋势，但通常用 Fe_3O_4 的反应比用 Fe_2O_3 的反应较不能量有利。碳与一氧化碳的竞争应该是不明显的，因为与碳的反应是固固反应，除非温度非常高，固固反应通常不能进行。

图 6 显示了一氧化碳至二氧化碳的转化对温度的依赖性。用 Fe_3O_4 ，在从环境温度开始的较大温度范围内一氧化碳至二氧化碳的转化百分数可以达到几乎 100%。 Fe_3O_4 较不有效。希望使用新制备的 Fe_2O_3 以保持高活性。这样做的一条可能的途径是从铁羟基氧化物，如 FeOOH 原位产生 Fe_2O_3 。尽管 FeOOH 在环境温度下是稳定的，但它在约 200°C 的温度下将热分解形成 Fe_2O_3 及水。热力学计算证明，分解是能量有利的过程，如图 7 中所示。

使用 FeOOH 代替 Fe_2O_3 作为氧化剂的另一个优点是 FeOOH 的分解在宽的温度范围内是吸热的，如图 8 中所示。这样，在分解中所消耗的热量多于 Fe_2O_3 被一氧化碳还原所产生的热量。净结果是在燃烧区温度轻微下降，这也有助于降低主流烟中的一氧化碳浓度。

在燃烧时，主流烟中也以每支烟约 0.45 mg 的浓度产生 NO。然而，NO 可以按照以下的反应被一氧化碳还原：



铁氧化物，无论呈还原形式的 Fe_3O_4 或者呈氧化形式的 Fe_2O_3 ，在约 300°C 的温度下是这两个反应的好催化剂。因此，加入铁氧化物或吸烟时在香烟中原位产生铁氧化物，也可以潜在地将主流烟中 NO 的浓度降至最低。

在本发明的一个优选实施方案中，所述羟基氧化物和/或由羟基氧化物在燃烧或吸烟过程中分解形成的产物是纳米粒子形式的。“纳米粒子”是指颗粒的平均粒子大小小于一微米。优选的平均粒子大小小于约 500 nm，更优选小于约 100 nm，甚至更优选小于 50 nm，最优选小于 5 nm。优选地，羟基氧化物和/或由羟基氧化物在燃烧或吸烟过程中分解形成的产物的表面积为约 20 m^2/g 至约 400 m^2/g ，更优选为约 200 m^2/g

至约 300 m²/g。

图 9 显示了平均粒子大小为约 3 nm 的 Fe₂O₃纳米粒子(得自 MACHI, Inc., King of Prussia, PA 的 NANOCAT® Superfine Iron Oxide (SFI0))与平均粒子大小为约 5 μm 的 Fe₂O₃粉末(得自 Aldrich Chemical Company)之间催化活性的对比。Fe₂O₃纳米粒子比平均粒子大小为约 5 μm 的 Fe₂O₃显示出高得多的一氧化碳至二氧化碳的转化百分数。这样的结果也可以使用在吸烟过程中分解而原位产生 Fe₂O₃纳米粒子的 FeOOH 颗粒来实现。

如图 10 中示意性显示的, Fe₂O₃纳米粒子在热解区起催化剂的作用, 在燃烧区起氧化剂的作用。图 11A 显示了在一根点燃的香烟上的不同温度区, 图 11B、11C 和 11D 显示了吸烟过程中在香烟的各个区域中氧、二氧化碳和一氧化碳各自的量。氧化剂/催化剂双重功能及反应的温度范围使 Fe₂O₃成为被原位产生的优选的氧化剂/催化剂。还有, 在吸香烟过程中, Fe₂O₃起初可以用作催化剂(即在热解区), 然后用作氧化剂(即在燃烧区)。

使用石英流动管反应器进行各种试验, 以进一步研究各种催化剂的热力学和动力学。控制这些反应的动力学方程式如下:

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

其中变量定义如下:

x=一氧化碳转化为二氧化碳的百分数

A₀=指数前因子, 5x10⁻⁶ s⁻¹

R=气体常数, 1.987 x10⁻³ kcal/(mol · K)

E_a=活化能, 14.5 kcal/mol

s=流动管的横截面, 0.622 cm²

l=催化剂的长度, 1.5cm

F=流量, 单位为 cm³/s

图 12 所示为适宜进行这种研究的石英流动管反应器的示意图。可以将氮、氧/氮和/或一氧化碳/氮的混合物引入反应器的一端。在反应器中放置撒上了催化剂或催化剂前体, 如 Fe₂O₃或 FeOOH 的石英棉。产物在第二端离开反应器, 该第二端包括排风口和通向四极质谱仪("QMS")

的毛细管管线。由此可以确定各种反应条件下的产物的相对量。

图 13 所示为一个试验的温度对 QMS 强度图，该试验中将 Fe_2O_3 纳米粒子用作一氧化碳与氧反应生成二氧化碳的催化剂。试验中，将约 82 mg 的 Fe_2O_3 纳米粒子装入石英流动管反应器中。以约 270 mL/min 的流量提供在氮中的浓度为 4% 的一氧化碳，以约 270 mL/min 的流量提供在氮中的浓度为 21% 的氧。加热速率为约 12.1 K/min。如此图中所示，在高于约 225°C 的温度下， Fe_2O_3 纳米粒子可有效将一氧化碳转化为二氧化碳。

图 14 所示为一个试验的时间对 QMS 强度图，在该试验中研究了 Fe_2O_3 纳米粒子作为氧化剂用于 Fe_2O_3 与一氧化碳生成二氧化碳和 FeO 的反应。在试验中，将约 82 mg 的 Fe_2O_3 纳米粒子装入石英流动管反应器中。以约 270 mL/min 的流量提供在氮中的浓度为 4% 的一氧化碳，加热速率为约 137 K/min，加热至 460°C 的最高温度。如图 13 和 14 中的数据提示的，在与吸香烟时的条件相似的条件下， Fe_2O_3 纳米粒子对于将一氧化碳转化为二氧化碳是有效的。

图 15A 和 15B 是显示在用 Fe_2O_3 作为催化剂时一氧化碳和二氧化碳的反应级数的图。图 16 描绘了使用 Fe_2O_3 纳米粒子作为反应催化剂时，对一氧化碳与氧生成二氧化碳的反应的活化能和指数前因子的测量。表 2 提供了对活化能的总结。

表 2 活化能和指数前因子的总结

	流 量 (mL/min)	CO%	O ₂ %	A ₀ (s ⁻¹)	E _a (kcal/mol)
1	300	1.32	1.34	1.8×10^7	14.9
2	900	1.32	1.34	8.2×10^6	14.7
3	1000	3.43	20.6	2.3×10^6	13.5
4	500	3.43	20.6	6.6×10^6	14.3
5	250	3.43	20.6	2.2×10^7	15.3
平均				5×10^6	14.5
参考					
1	气相				39.7
2	2% Au/TiO ₂				7.6
3	2.2% Pd/Al ₂ O ₃				9.6

图 17 描绘了在石英管反应器中使用 50 mg 的 Fe₂O₃ 纳米粒子作为催化剂时，流量分别为 300mL/min 和 900 mL/min 时一氧化碳转化率对温度的依赖性。

图 18 描绘了在石英管反应器中使用 50 mg 的 Fe₂O₃ 纳米粒子作为催化剂时水的污染和失活研究。从图中可以看出，与曲线 1(没有水)相比，高达 3% 的水(曲线 2)的存在对于 Fe₂O₃ 纳米粒子将一氧化碳转化为二氧化碳的能力几乎没有影响。

图 19 描绘了在评价不同的纳米颗粒催化剂中模拟香烟的流动管反应器。表 3 显示了在使用 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 纳米粒子时一氧化碳和二氧化碳的比和氧消耗百分数的对比。

表 3 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 纳米粒子之间的对比

纳米粒子	CO/CO ₂	O ₂ 消耗(%)
无	0.51	48
Al ₂ O ₃	0.40	60
Fe ₂ O ₃	0.23	100

在不存在纳米粒子的情况下，一氧化碳与二氧化碳的比为约 0.51，氧的消耗为约 48%。表 3 中的数据显示了通过使用纳米粒子得到的改进。对于 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 纳米粒子，一氧化碳与二氧化碳的比分别下降至 0.40 和 0.23。对于 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 纳米粒子，氧的消耗分别增加至 60% 和 100%。

图 20 是在一个试验中的温度对 QMS 强度图，其显示了在没有催化剂存在时产生的一氧化碳和二氧化碳的量。图 21 是在一个试验中的温度对 QMS 强度图，其显示了在使用 Fe₂O₃ 作为催化剂时产生的一氧化碳和二氧化碳的量。通过对图 20 和图 21 可以看出，Fe₂O₃ 纳米粒子的存在增加了存在的二氧化碳与一氧化碳的比，并降低了存在的一氧化碳的量。

可以使用任何适宜的方法将羟基氧化物分散到烟草上或将它们引入切割填充烟草中，来沿烟草棒的长度提供如上所述的羟基氧化物。所述羟基氧化物可以例如以粉末的形式提供，或以溶液或分散体的形式提供。在一个优选的方法中，将干粉形式的羟基氧化物撒到切割填充烟草上。羟基氧化物也可以以溶液或分散体的形式存在，并喷洒到切割填充烟草上。或者，可以用含所述羟基氧化物的溶液涂覆烟草。也可以将羟基氧化物加入到提供给制烟机的切割填充烟草原料，或在沿香烟条周围包裹香烟纸之前将其加入到烟草棒。

所述羟基氧化物优选分散在香烟的整个烟草棒部分和任选地分散在香烟过滤嘴中。通过提供羟基氧化物到整个烟草棒内，可以在整个香烟中，特别是在燃烧区和热解区中减少一氧化碳的量。

可以通过常规的试验来确定要使用的羟基氧化物的量。优选地，由羟基氧化物在切割填充烟草组合物燃烧过程中分解形成的产物以能可

有效地将至少 50% 的一氧化碳转化为二氧化碳的量存在。优选地，羟基氧化物的量为从约几毫克，例如 5 毫克/一支烟，至约 200 毫克/一支烟。更优选地，羟基氧化物的量为约 40 毫克/一支烟至约 100 毫克/一支烟。

本发明的一个实施方案涉及包含烟草和至少一种如上所述的羟基氧化物的切割填充烟草组合物，该羟基氧化物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂，和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。任何适宜的烟草混合物都可以被用作切割填充烟草。适宜类型的烟草材料的实例包括 Burley, Maryland 或 Oriental 的烟熏烟草，稀有的或特殊的烟草，及其掺混物。可以以烟草薄片、加工过的烟草材料如体积膨胀的或疏松的烟草、加工过的烟梗如切割滚压的或切割疏松的梗、再造的烟草材料或其掺混物的形式来提供烟草材料。本发明也可以用烟草替代物来实施。

在香烟的制造中，通常以切割填充烟草的形式，即切割成为宽度为约 1/10 英寸至约 1/20 英寸，或甚至 1/40 英寸的碎片或线的形式来使用烟草。线的长度为约 0.25 英寸至约 3.0 英寸。香烟可以进一步包含本领域已知的一种或多种香味剂或其它的添加剂（例如燃烧添加剂、燃烧改性剂、着色剂、粘结剂等）。

本发明的另一个实施方案涉及包含烟草棒的香烟，其中所述的烟草棒包含含有至少一种如上所述的羟基氧化物的切割填充烟草，所述的羟基氧化物能够在吸烟过程中分解生成一种产物，该产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂，和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。本发明的进一步的实施方案涉及制造香烟的方法，包括：(i) 将羟基氧化物加入到切割填充烟草中，其中所述的羟基氧化物能够在吸烟过程中分解而形成一种产物，该产物能够作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂，和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂；(ii) 将包含所述羟基氧化物的切割填充烟草提供给制烟机以形成烟草棒；和(iii) 将烟草棒周围裹上包装纸以形成香烟。

制造香烟的技术是本领域已知的。可以用任何常规的或改进的香烟

制造技术来引入所述的羟基氧化物。可以用标准的或改进的香烟制造技术和设备将所得到的香烟制造成任何要求的规格。典型地，本发明的切割填充烟草组合物任选地与其它的香烟添加剂结合，并提供给制烟机以生产烟草棒，然后将烟草棒用烟纸包裹，和任选地在顶端装上过滤嘴。

本发明的香烟的长度可以是约 50 mm 至约 120 mm。通常，普通的香烟约 70 mm 长，"加长型"的香烟约 85 mm 长，"超加长型"的香烟约 100 mm 长，而"长型"的香烟通常约 120 mm 长。周长为约 15 mm 至约 30 mm，优选为约 25 mm。填充密度典型地为约 100 mg/cm³ 至约 300 g/cm³，优选为 150mg/cm³ 至约 275 mg/cm³。

本发明的另一个实施方案涉及吸以上所述的香烟的方法，其包括点燃该香烟以形成烟并吸入烟，其中在吸该香烟过程中，所述的羟基氧化物分解而形成一种化合物，该化合物可以作为将一氧化碳转化为二氧化碳的氧化剂，和/或作为将一氧化碳转化为二氧化碳的催化剂。

"吸" 香烟是指加热或燃烧香烟以形成可吸入的烟。通常，吸香烟包括点燃香烟的一端，并通过香烟的烟嘴端吸入香烟的烟，同时包含在香烟中的烟草经历燃烧反应。然而，也可以用其它的方法来吸香烟。例如，可以通过加热香烟和/或用电子加热器装置加热来吸香烟，如例如共同转让的美国专利 6,053,176、5,934,289、5,934,289、5,591,368 或 5,322,075 中所描述的。

尽管已经参考优选的实施方案描述了本发明，但应该理解的是，可以采取对于本领域的技术人员显而易见的变化和改进。这种变化和改进被认为是在这里所附的权利要求所限定的本发明的界限及范围之内。

所有上面提到的参考文献都通过引用整体结合在此，如同各对比文件被具体地和单独地指明通过引用整体结合在此一样。

图 1

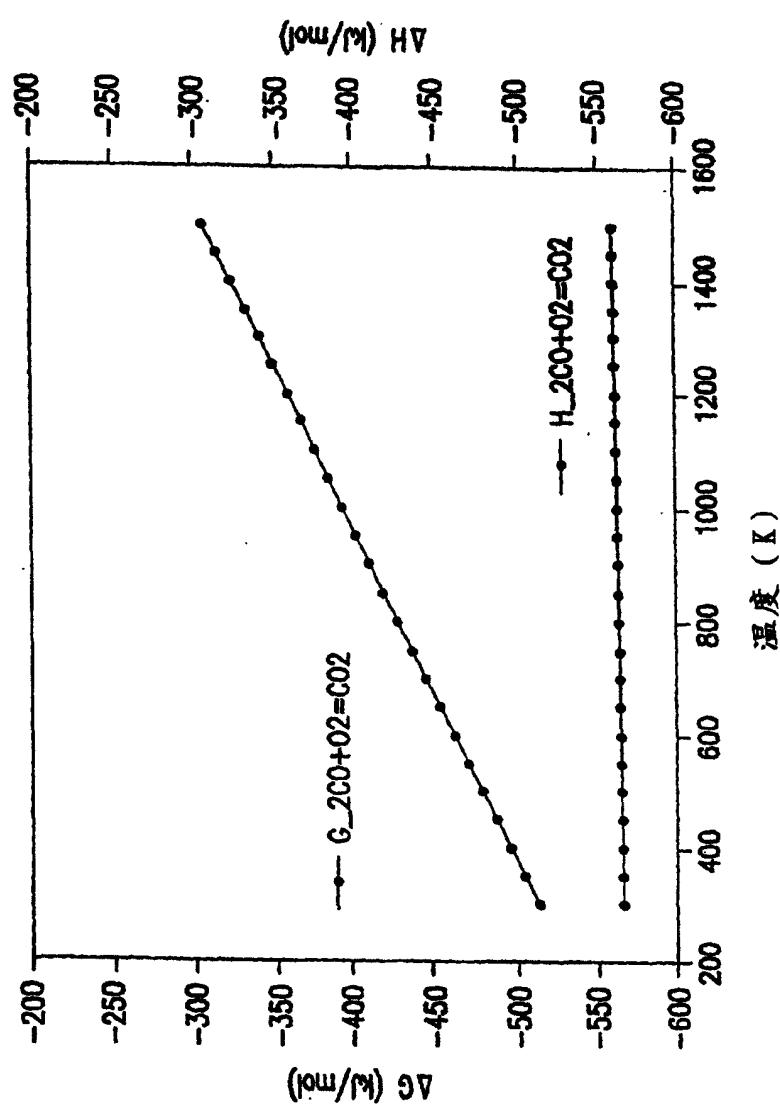


图 2

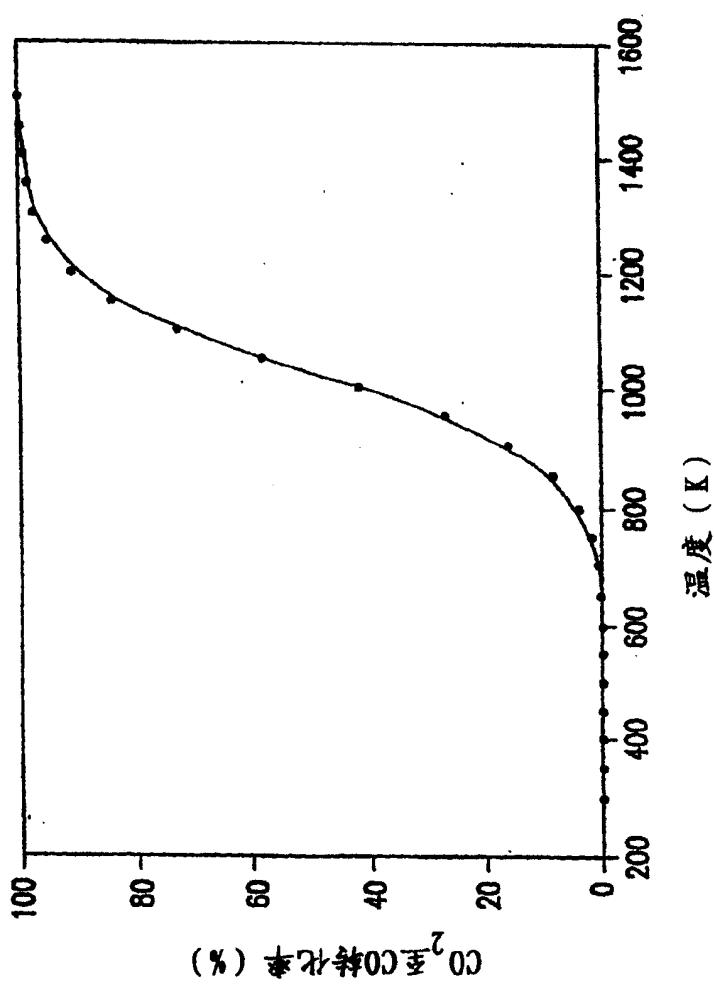


图 3

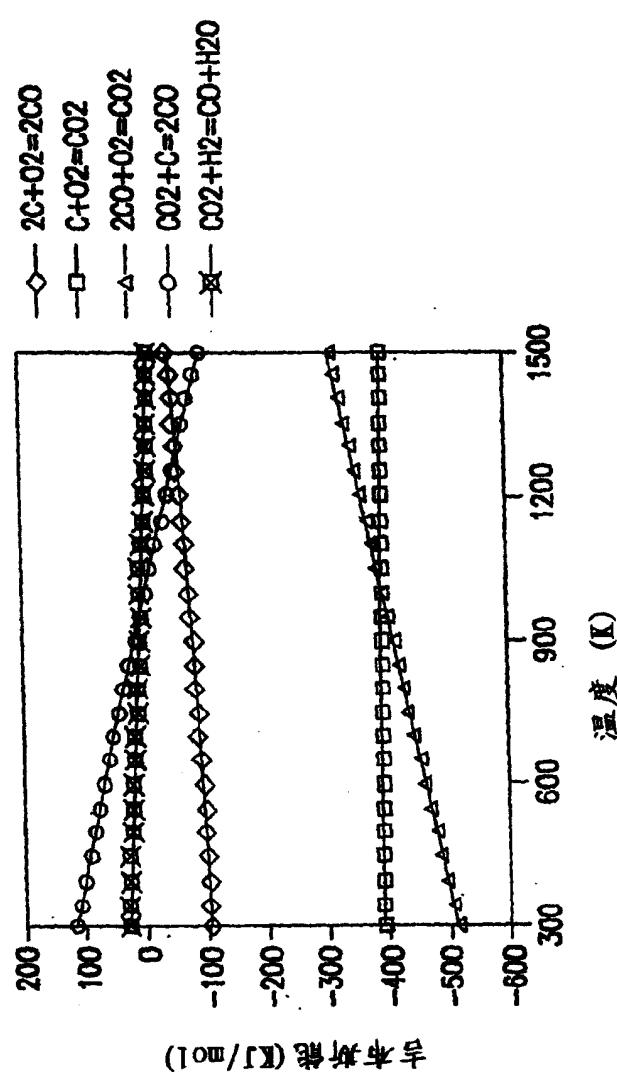


图 4

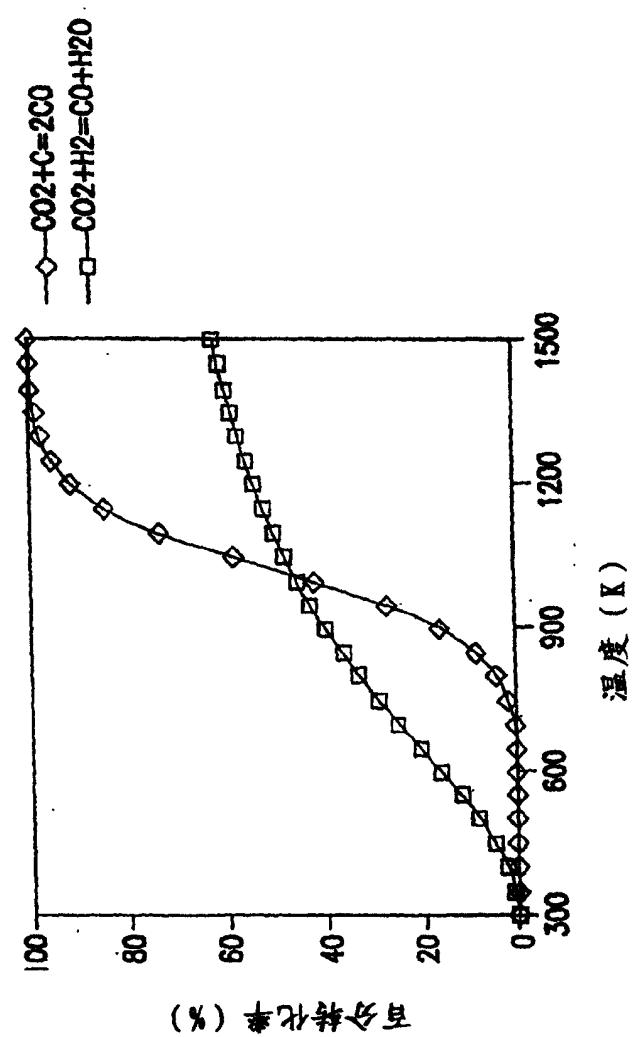


图 5

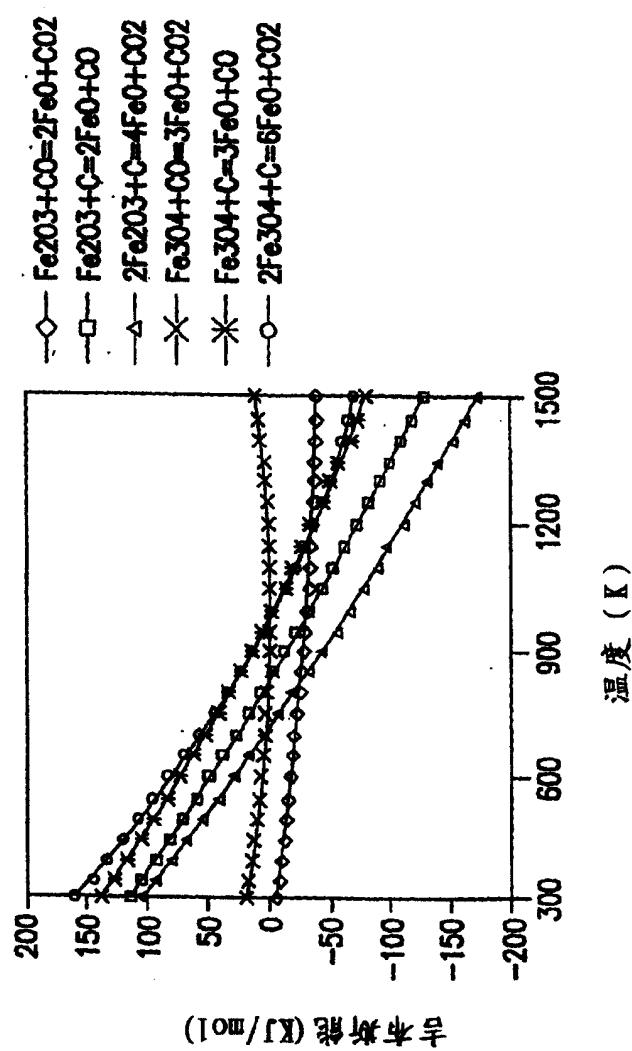
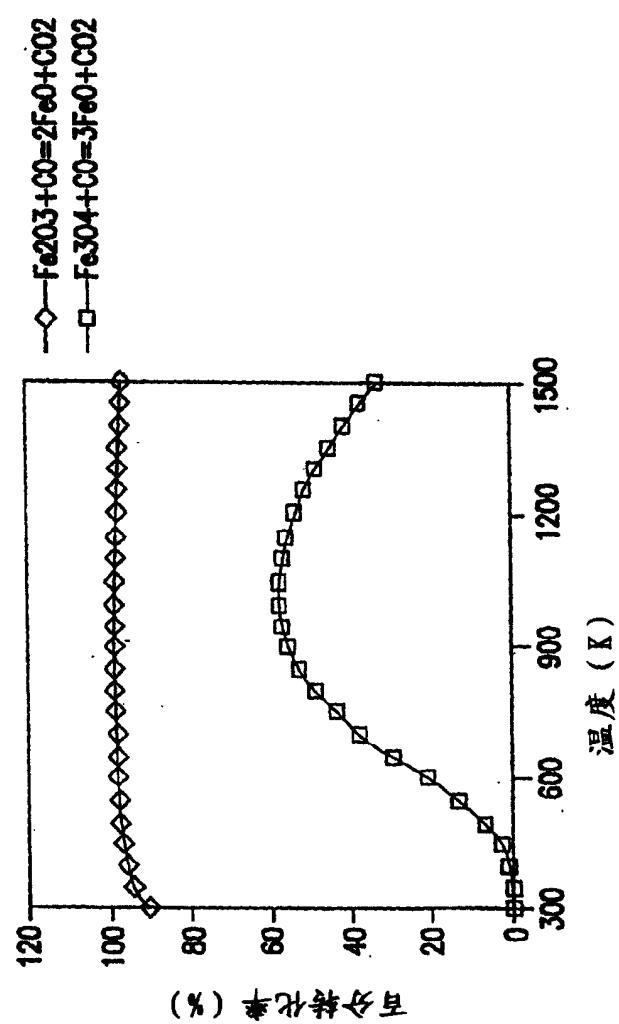


图 6



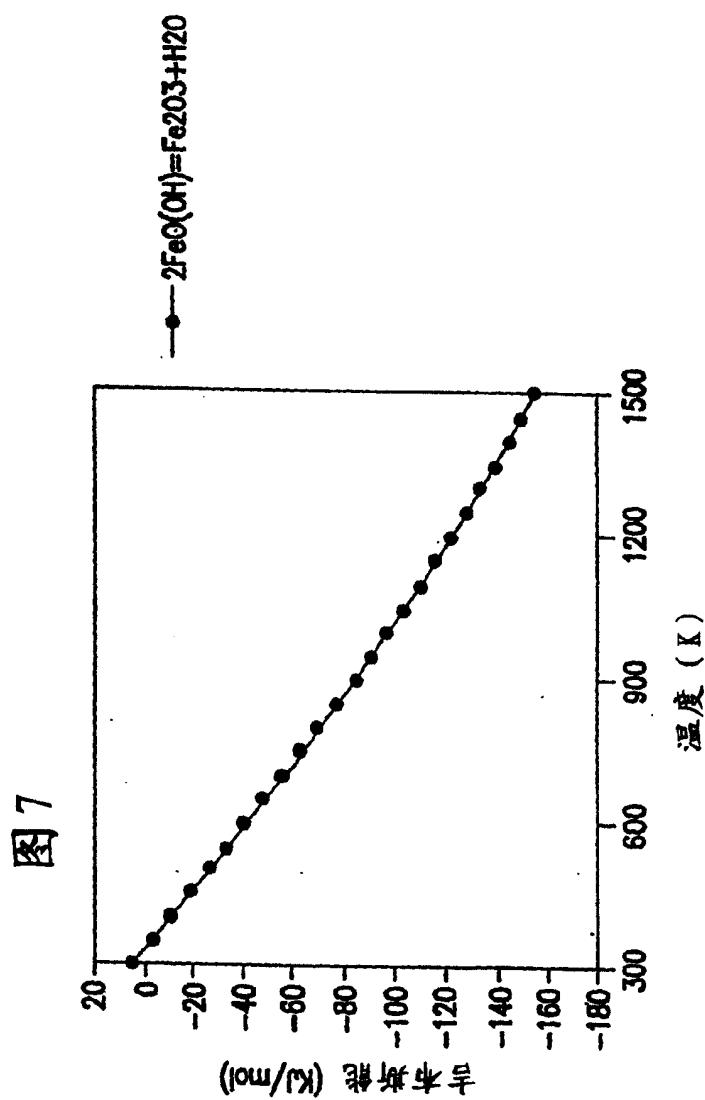


图 7

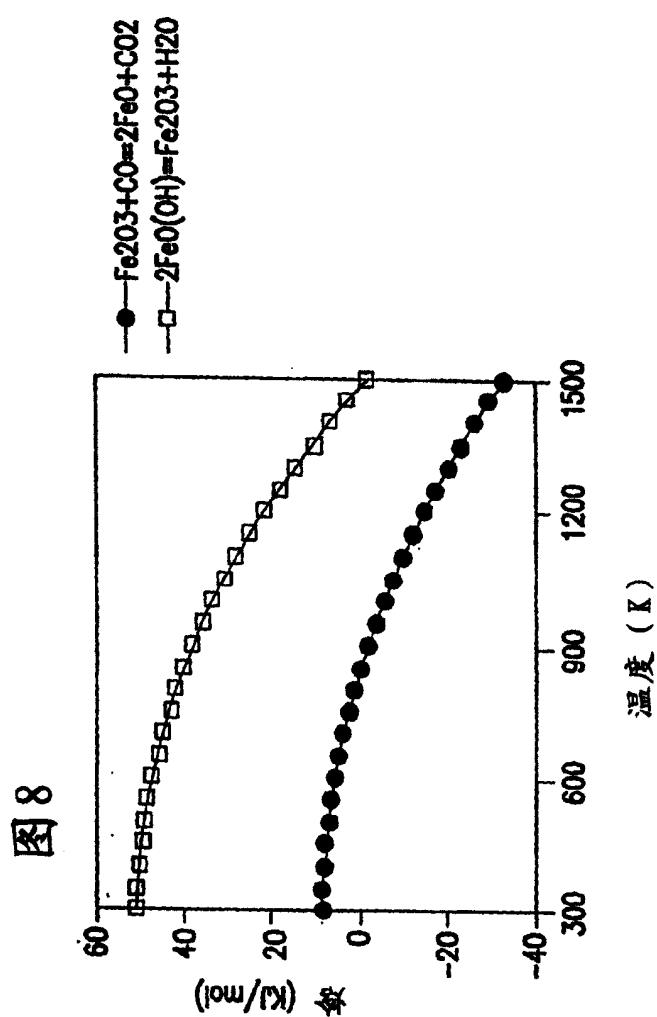
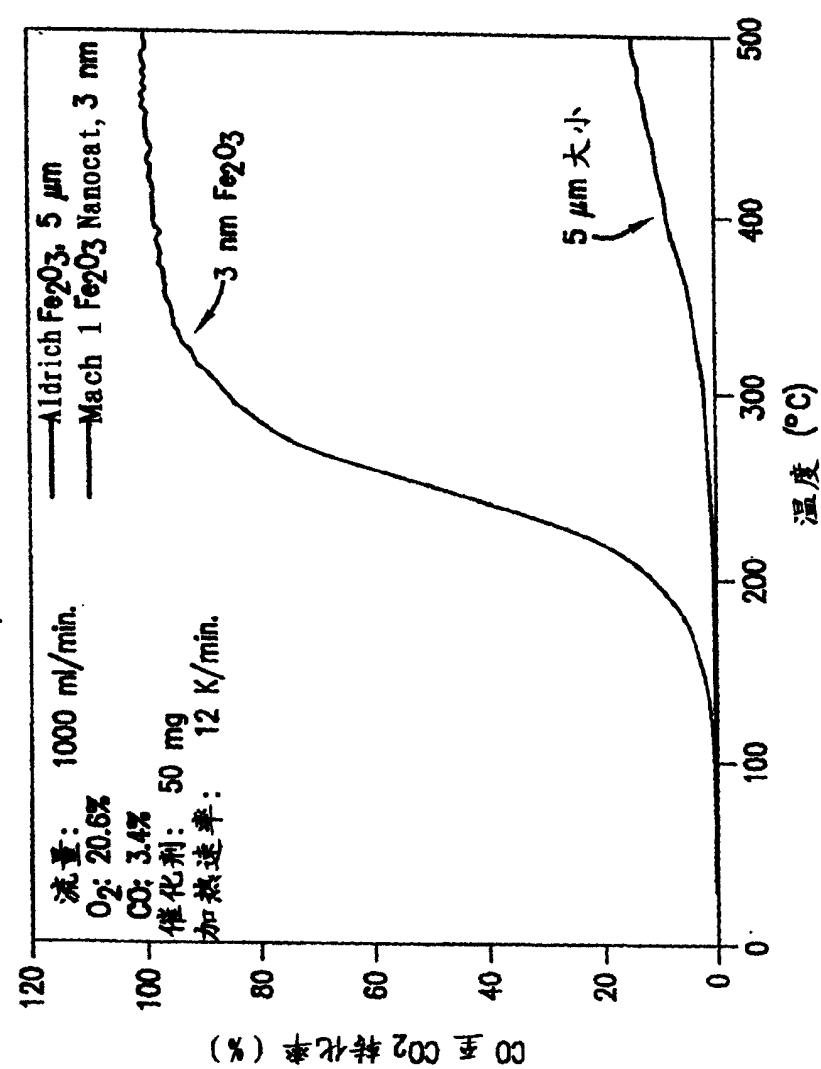


图 9



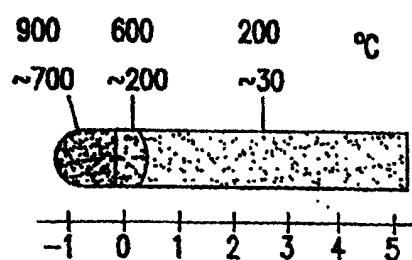
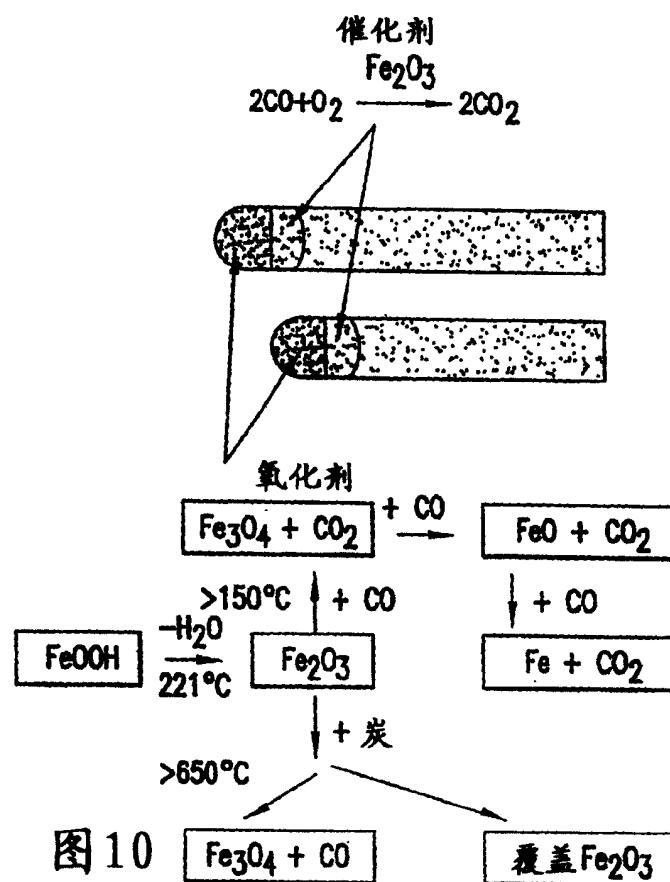
**图 11A**

图 11B

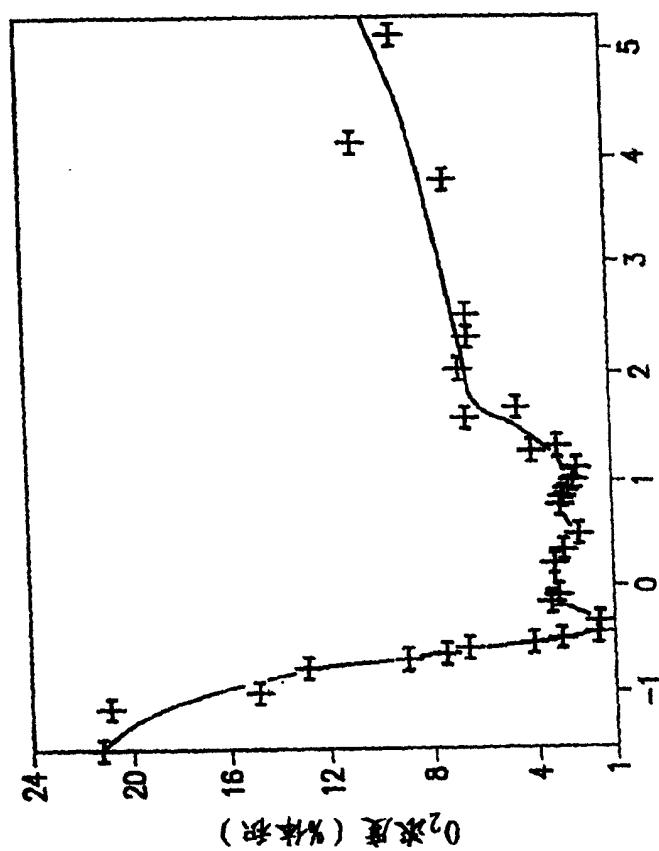


图 11C

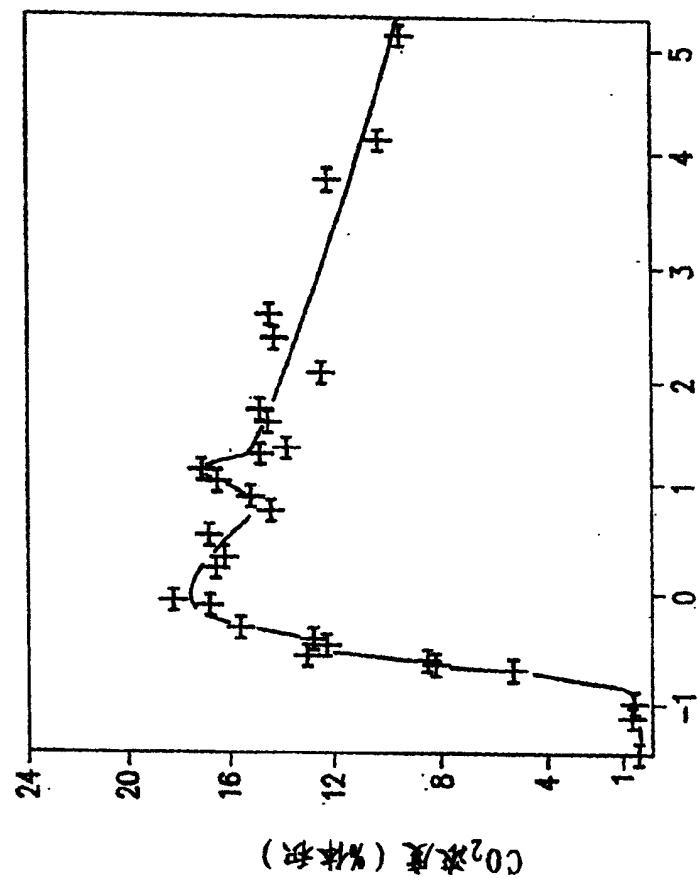


图 11D

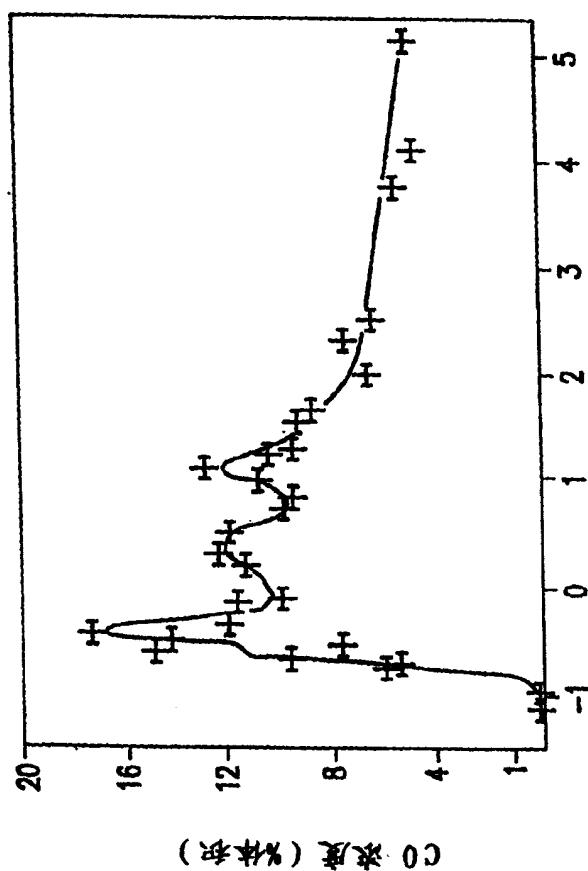


图 12

撒在石英棉上的催化剂或
催化前体(即氧化物或羟
基氧化物,例如 Fe_2O_3 或 FeOOH)

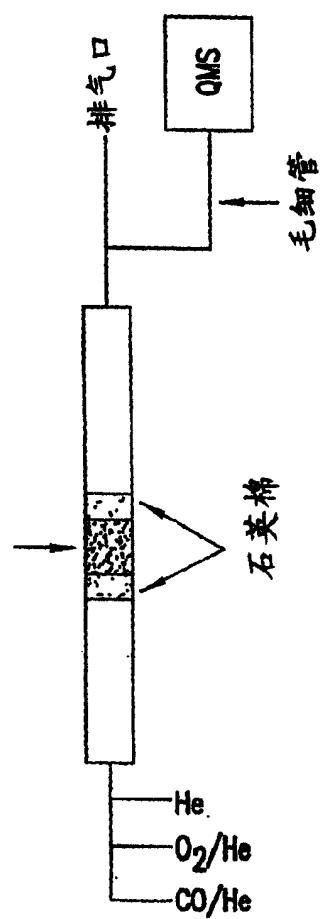


图 13

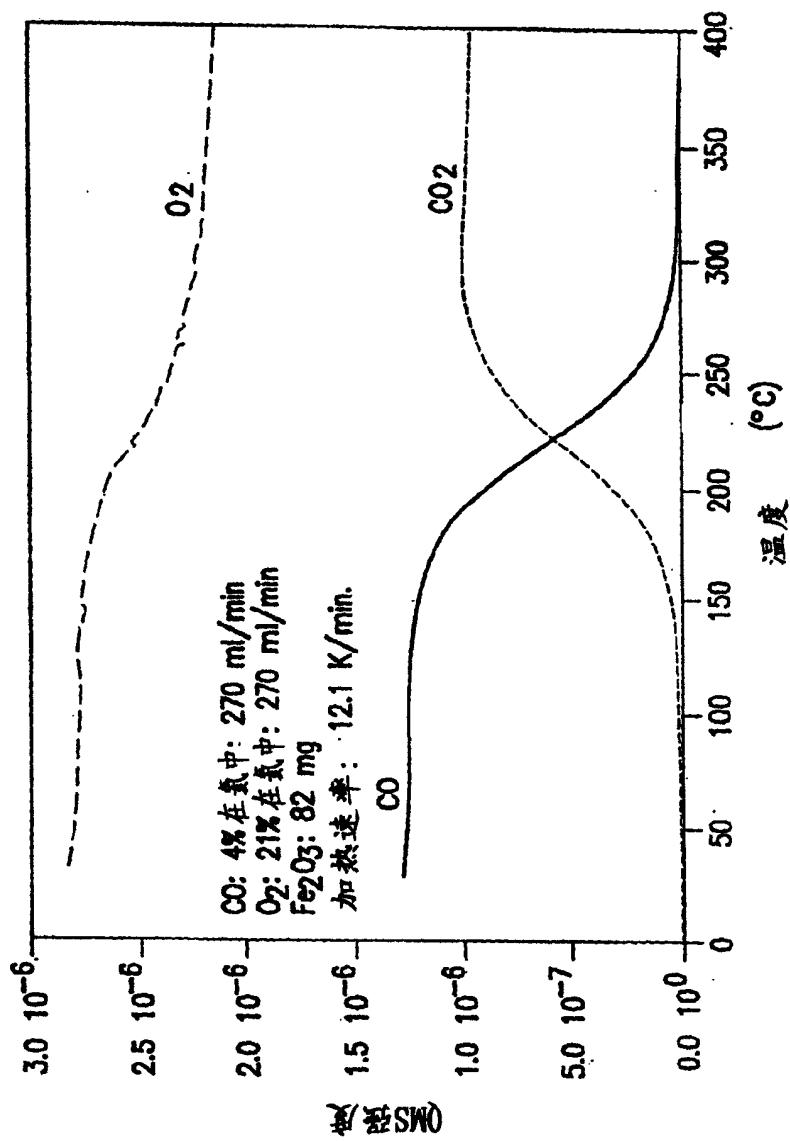


图 14

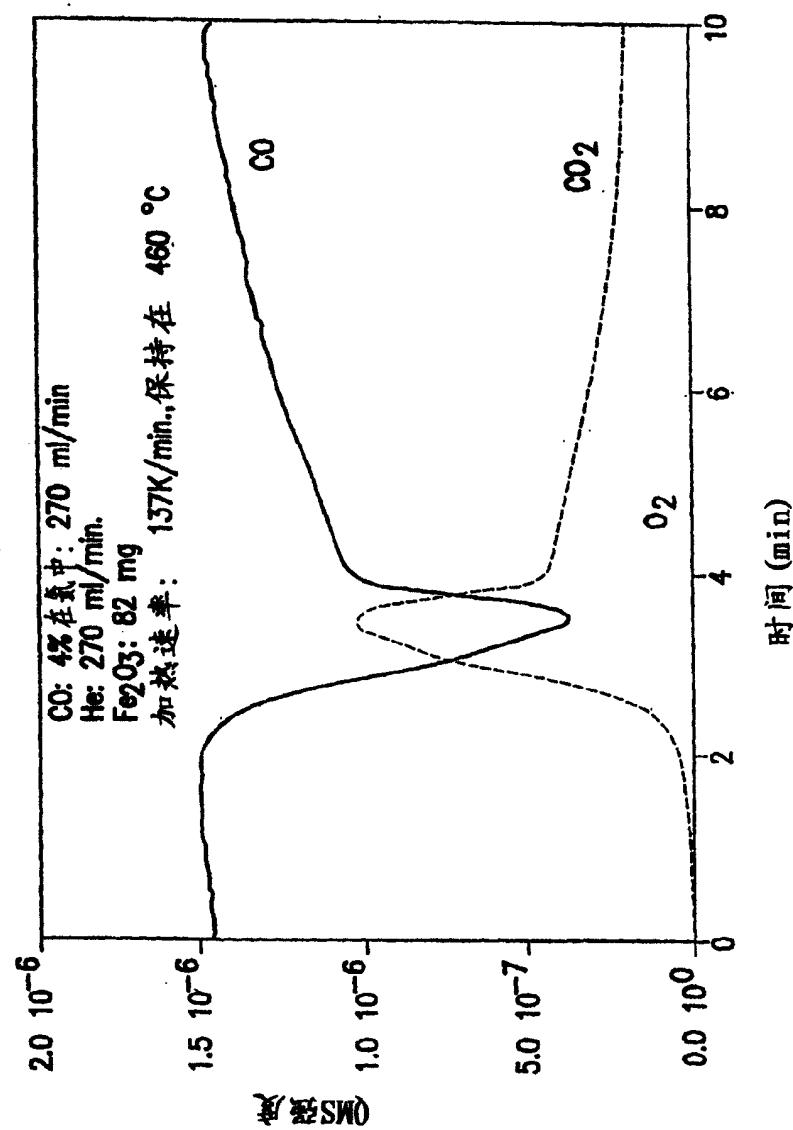


图 15A

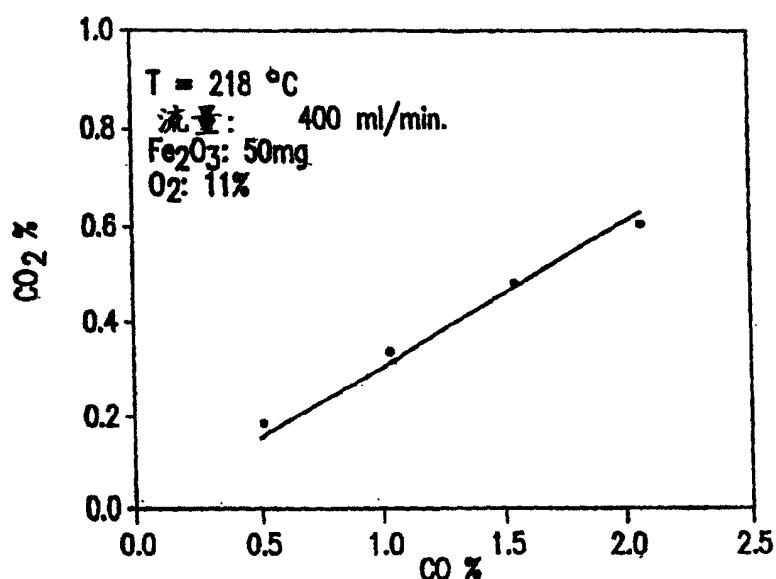


图 15B

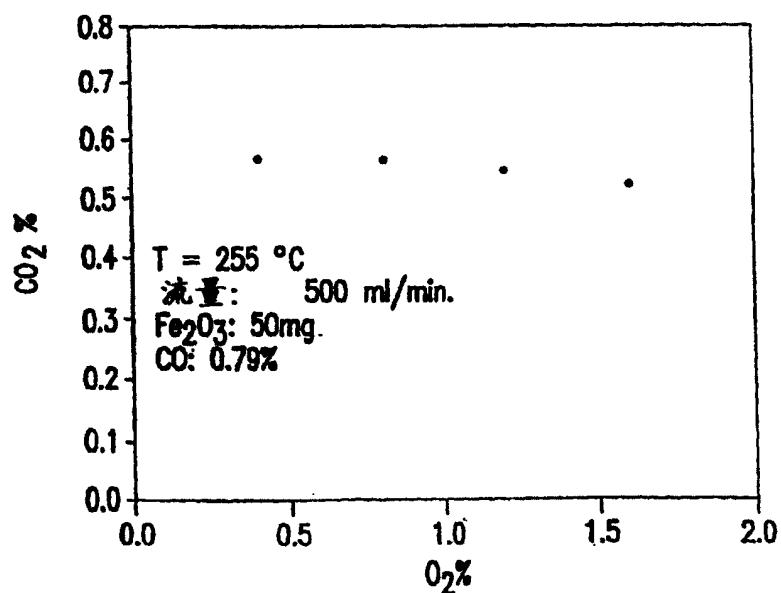


图 16

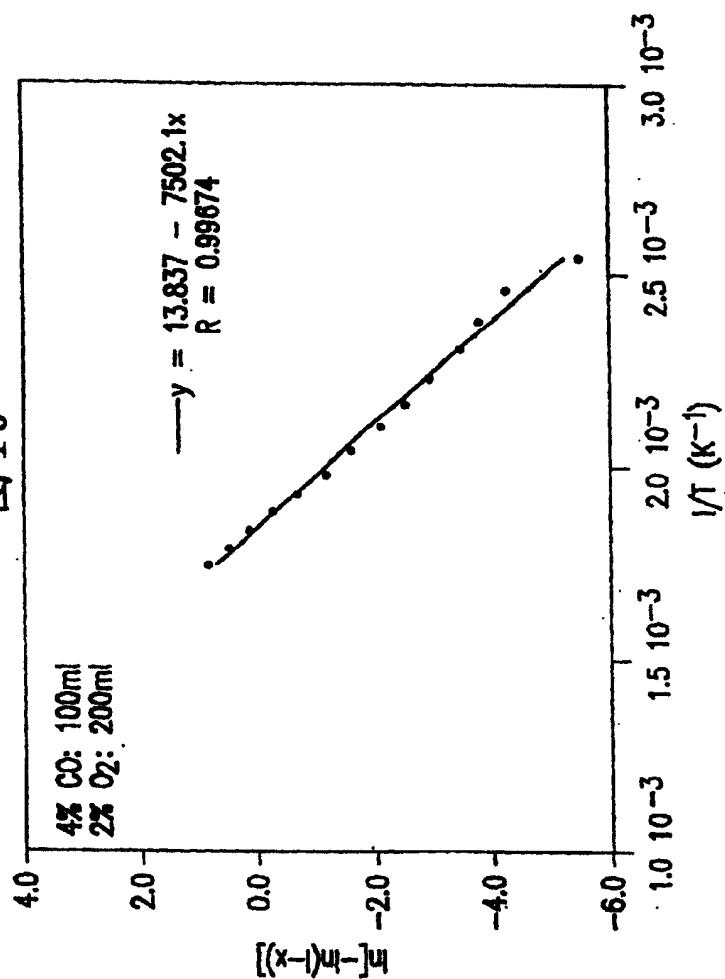


图 17

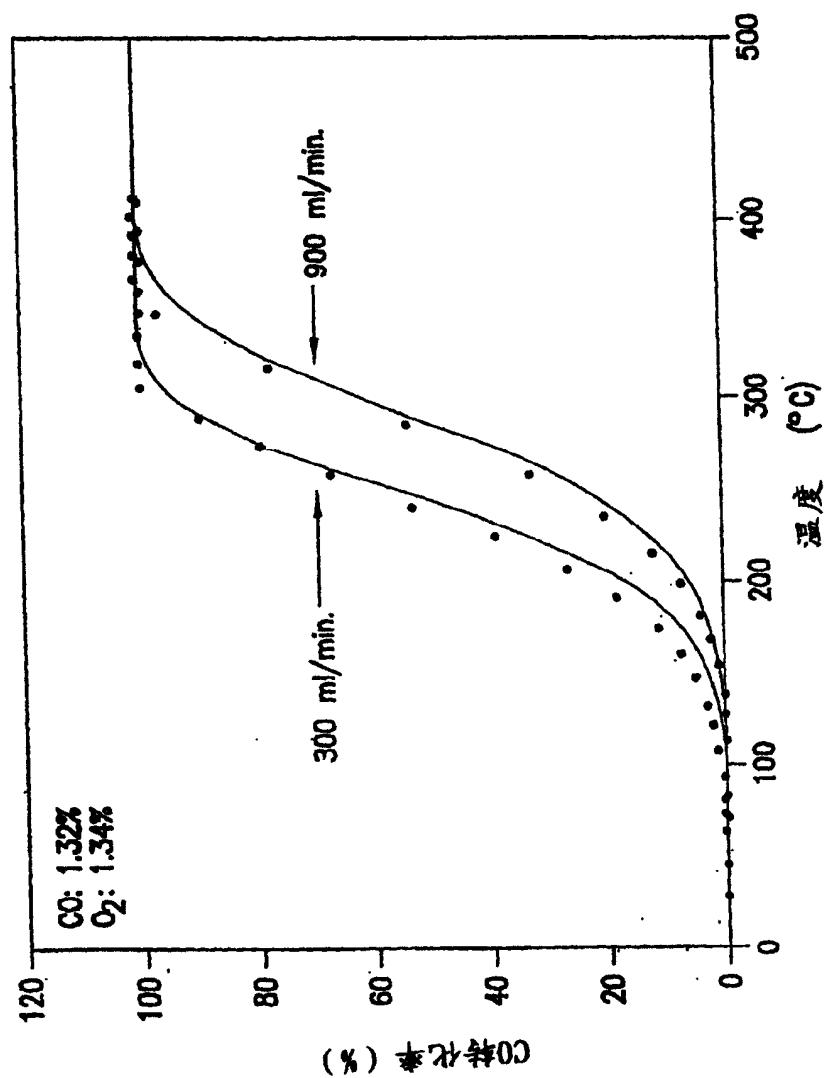


图 18

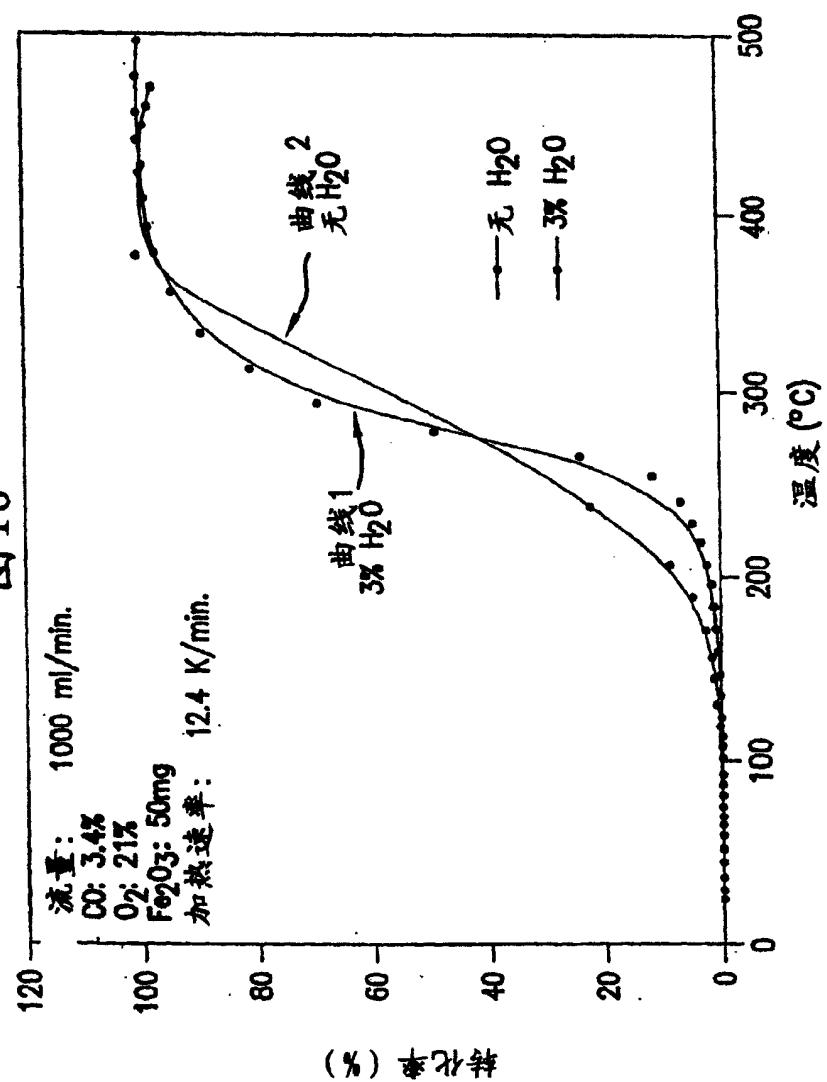


图 19

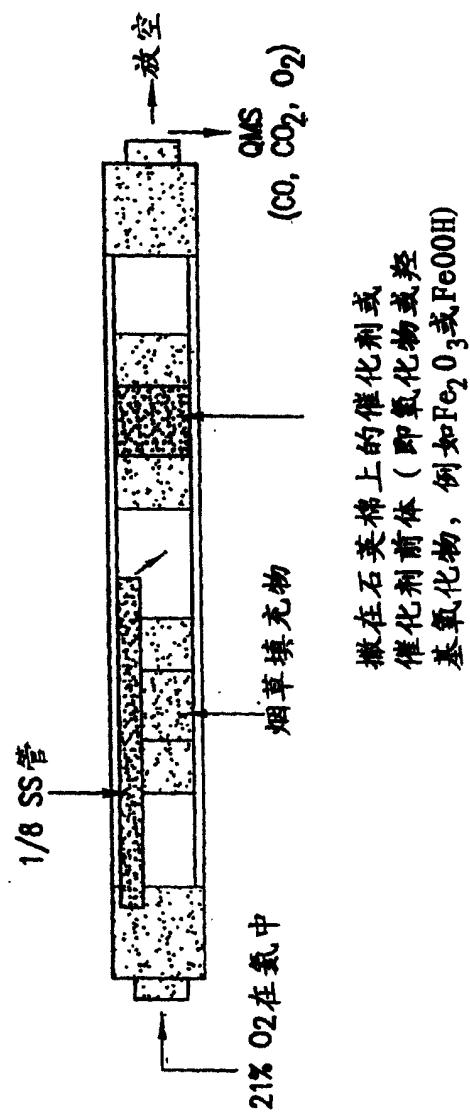


图 20

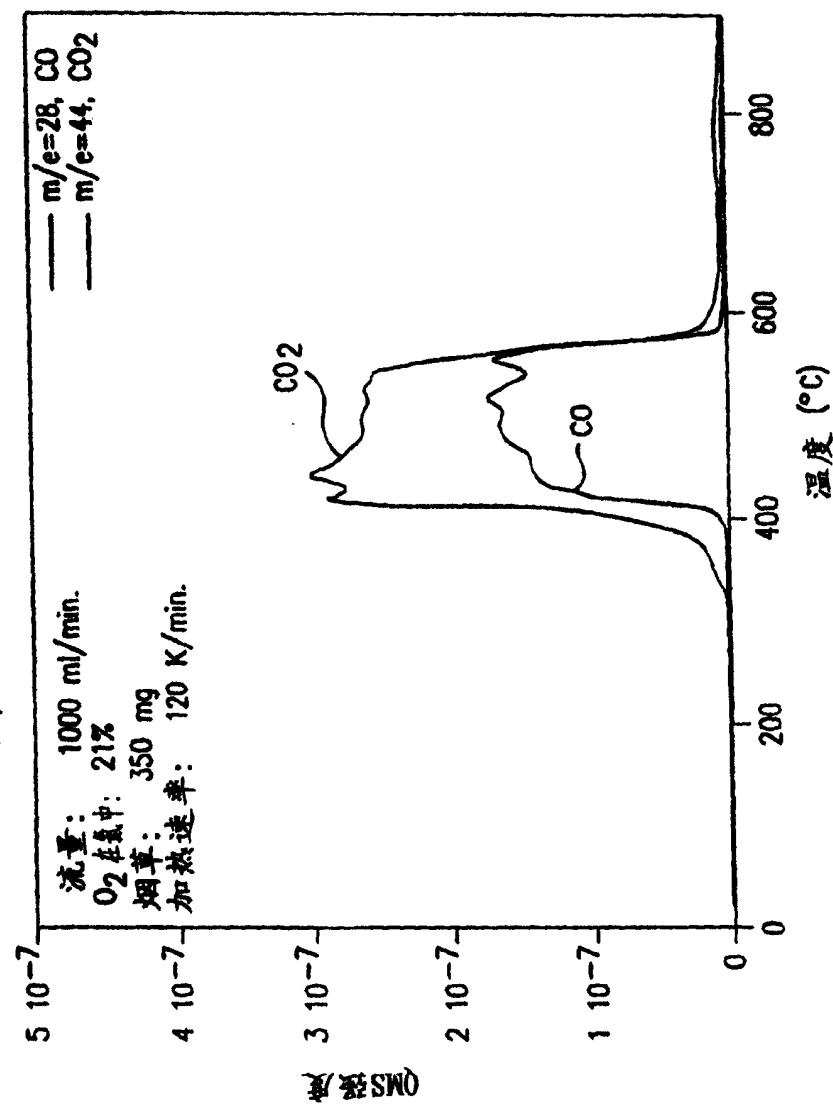


图 21

