

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 janvier 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/002247 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : **A24D 1/00**
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/001962
- (22) Date de dépôt international : 25 juin 2003 (25.06.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
02/07925 26 juin 2002 (26.06.2002) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS** [FR/FR]; Z.I. -
26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **FAJARDIE,
Franck** [FR/FR]; 3, rue Gustave Flaubert, F-92500 Rueil-
Malmaison (FR).
- (74) Mandataires : **DUBRUC, Philippe** etc.; Direction de la
Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306
Aubervilliers (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: CIGARETTE COMPRISING A CATALYST FOR SMOKE TREATMENT

(54) Titre : CIGARETTE COMPRENANT UN CATALYSEUR POUR LE TRAITEMENT DES FUMÉES

(57) Abstract: The invention concerns a cigarette comprising a catalyst for smoke treatment. The inventive cigarette is characterized in that it comprises either in the tobacco, or in the paper wrapping the tobacco, or in the filter, as catalyst for smoke treatment, at least a compound selected among: compounds based on at least one rare earth, zirconium or manganese oxide or hydroxide, zinc aluminate, a compound based on at least one metal selected among the elements included in the IIIA to IIIB groups of the periodic table on a support based on silica and titanium oxide.

(57) Abrégé : L'invention concerne une cigarette comprenant un catalyseur pour le traitement des fumées. La cigarette selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle comprend soit dans le tabac, soit dans le papier entourant le tabac, soit dans le filtre, en tant que catalyseur pour le traitement des fumées, au moins un composé choisi parmi :- les composés à base d'au moins un oxyde ou hydroxyde d'une terre rare, de zirconium ou de manganèse;- l'aluminate de zinc;- un composé à base d'au moins un métal choisi parmi les éléments compris dans les groupes IIIA à IIB de la classification périodique sur un support à base de silice et d'oxyde de titane.



WO 2004/002247 A2

CIGARETTE COMPRENANT UN CATALYSEUR POUR LE TRAITEMENT DES FUMÉES

5

La présente invention concerne une cigarette comprenant un catalyseur pour le traitement des fumées.

On sait que les fumées de cigarettes contiennent de nombreux composés qui peuvent être nuisibles pour la santé. On peut citer notamment le
10 monoxyde de carbone, les oxydes d'azote NO_x, les composés organiques du type nitrosamines, aldéhydes, hydrocarbures ou amines aromatiques et les composés organiques ayant des fonctions carboxylates, sulfates, sulfonates ou PO₂. Ces fumées peuvent aussi contenir des métaux du type cadmium, nickel ou zinc. Ces fumées sont en outre constituées de fines particules.

15 De façon à réduire la nocivité des cigarettes, on cherche donc des moyens de traiter ces fumées.

L'objet de l'invention est la mise au point d'un catalyseur susceptible d'éliminer ou de rendre moins nocifs les composés dangereux de ces fumées.

Dans ce but, la cigarette selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle
20 comprend soit dans le tabac, soit dans le papier entourant le tabac, soit dans le filtre, en tant que catalyseur pour le traitement des fumées, au moins un composé choisi parmi :

- les composés à base d'au moins un oxyde ou hydroxyde d'une terre rare, de zirconium ou de manganèse;

25 - l'aluminate de zinc;

- un composé à base d'au moins un métal choisi parmi les éléments compris dans les groupes IIIA à IIB de la classification périodique sur un support à base de silice et d'oxyde de titane.

Le catalyseur de l'invention permet l'oxydation du CO en CO₂. Il favorise
30 aussi la combustion des particules contenues dans les fumées. Il permet aussi la réduction des oxydes d'azote dans les fumées. Il peut agir aussi comme complexant des composés organiques et des métaux mentionnés plus haut. Il peut enfin agir comme oxydant de composés hydrocarbonés.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront
35 encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre.

La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966),

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Le catalyseur de l'invention peut être présent dans la cigarette soit dans le tabac, soit dans le filtre soit encore dans le papier entourant le tabac.

Comme indiqué plus haut et selon un premier mode de réalisation de l'invention, le catalyseur de l'invention est un composé à base d'au moins un oxyde ou hydroxyde d'une terre rare, de zirconium ou de manganèse. Ce composé peut comprendre en outre un métal qui peut être le fer ou l'or ou encore une combinaison des deux. Les teneurs en métal des composés de l'invention ne sont pas critiques, elles correspondent aux teneurs généralement utilisées dans les catalyseurs pour obtenir une activité catalytique. A titre d'exemple, la teneur en métal précité est comprise entre 0,01% et 5%, plus particulièrement entre 0,01 et 2%. Ces teneurs sont exprimées en pourcentage massique par rapport à l'oxyde (ou aux oxydes) ou à l'hydroxyde (ou aux hydroxydes) de la terre rare, de zirconium ou de manganèse.

Dans le cas particulier de l'or, cet élément peut être déposé sur l'oxyde ou l'hydroxyde précité en utilisant une méthode utilisant comme précurseur de l'or un produit de type chlorure qui est mis en contact avec une suspension de l'oxyde ou l'hydroxyde dans des conditions de pH basique, par exemple un pH compris entre 7 et 10. Une méthode de ce type est celle décrite par Haruta et al. dans *Studies in Surface Science and Catalysis – Preparation of Catalysts VI*, 1995, 227.

La terre rare peut être plus particulièrement le cérium ou le praséodyme.

Les catalyseurs à base d'oxyde ou hydroxyde d'une terre rare sont particulièrement utiles comme complexants des composés organiques (nitrosamines, aldéhydes, hydrocarbures ou amines aromatiques, composés à fonctions carboxylates, sulfates, sulfonates ou PO_2) et des métaux (cadmium, nickel, zinc) mentionnés plus haut.

On peut utiliser plus particulièrement les oxydes de cérium à haute surface spécifique. On entend par là les oxydes de cérium qui présentent une surface spécifique élevée même après avoir été exposés à des températures élevées. Dans ce cas, les catalyseurs sont particulièrement utiles pour leur

fonction oxydante (oxydation du CO, des composés hydrocarbonés et des suies).

On peut ainsi mentionner les oxydes de cérium décrits dans les demandes de brevet EP-A-153227, EP-A-153228, EP-A-239478, EP-A-
5 275733. Ces oxydes peuvent présenter des surfaces d'au moins $85\text{m}^2/\text{g}$, notamment d'au moins $100\text{m}^2/\text{g}$, après calcination à une température comprise entre 350 et 450°C sur une durée de 6 heures par exemple.

On peut utiliser aussi l'oxyde de cérium décrit dans EP-A-300852 qui présente une surface spécifique d'au moins $15\text{m}^2/\text{g}$ après calcination à une
10 température comprise entre 800°C et 900°C pendant 2 heures au moins ou encore l'oxyde de cérium décrit dans EP-A-388567 qui présente une surface d'au moins $190\text{m}^2/\text{g}$ après calcination à une température comprise entre 350°C et 450°C pendant 2 heures au moins avec en outre aussi une surface spécifique d'au moins $15\text{m}^2/\text{g}$ après calcination à une température comprise
15 entre 800°C et 900°C sur la même durée.

Comme catalyseur intéressant et aussi à haute surface spécifique, on peut utiliser aussi des compositions à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium. Les proportions respectives en cérium et en zirconium dans ces compositions peuvent varier dans une large gamme par exemple dans un
20 rapport en masse oxyde de cérium/oxyde de zirconium compris entre 1/99 et 99/1. Toutefois, on peut utiliser plus particulièrement les compositions pour lesquelles on a une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1.

On peut citer ainsi l'oxyde de cérium décrit dans EP-A-207857 qui présente une surface spécifique supérieure à $10\text{m}^2/\text{g}$ jusqu'à une température
25 de 900°C . Cet oxyde peut présenter notamment une teneur en oxyde de zirconium comprise entre 1 et 20% par rapport au poids de l'oxyde cérique. On peut aussi mentionner la composition à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium qui fait l'objet de EP-A-605274 et dans laquelle le zirconium est en solution solide dans l'oxyde de cérium. Cette composition peut présenter une
30 surface spécifique d'au moins $30\text{m}^2/\text{g}$ après calcination à 800°C pendant 6 heures.

On peut encore utiliser des compositions à haute surface spécifique du type à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares autres
35 que le cérium.

De telles compositions sont notamment décrites dans EP-A-906244. Dans ce dernier document les compositions présentent une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1 ainsi qu'une surface spécifique d'au

moins 35m²/g après calcination 6 heures à 900°C. Cette surface peut être plus particulièrement d'au moins 40m²/g. Elle peut être encore plus particulièrement d'au moins 45m²/g.

Ces compositions peuvent répondre à la formule Ce_xZr_yM_zO₂ dans laquelle M représente au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le scandium et les terres rares à l'exception du cérium et z présente de préférence une valeur d'au plus 0,3 et qui peut être plus particulièrement comprise entre 0,02 et 0,2, le rapport x/y peut être compris entre 1 et 19, plus particulièrement entre 1 et 9 et encore plus particulièrement entre 1,5 et 4, les valeurs des bornes autres que 0 étant incluses et x, y et z étant liés par la relation x+y+z=1.

On va décrire ci-dessous d'autres catalyseurs utilisables plus particulièrement pour leurs propriétés de réduction ou de piège des NOx en plus de leurs propriétés oxydantes (oxydation du CO, des composés hydrocarbonés et des suies).

On peut aussi utiliser ainsi dans le cadre de la présente invention une composition à base d'un oxyde de cérium et d'au moins un autre oxyde choisi parmi les oxydes de fer, de manganèse et de praséodyme comme décrit notamment dans EP-A-802824. Les compositions à base d'oxydes de cérium, de fer et de praséodyme en combinaison peuvent être utilisées tout particulièrement. La quantité de manganèse, de fer et/ou de praséodyme dans ce type de composition peut varier dans de large limite. Généralement, cette proportion peut aller jusqu'à un rapport massique exprimé en oxyde de ce ou ces éléments par rapport à l'oxyde de cérium de 50%. Elle est habituellement d'au moins 0,5%. Cette proportion peut ainsi être comprise entre 1 et 40%, notamment entre 1 et 20%, plus particulièrement entre 1 et 10%. Selon une variante, la composition peut comprendre en outre du zirconium. Enfin, les compositions de ce type présentent après calcination 6 heures à 400°C une surface spécifique d'au moins 10m²/g, de préférence d'au moins 60m²/g et plus particulièrement d'au moins 80m²/g.

On peut encore mettre en œuvre selon l'invention une composition comprenant de l'oxyde de manganèse, de l'oxyde de cérium ou un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium et en outre au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euporium, le samarium, le néodyme et le praséodyme. Il s'agit de compositions du type décrit dans EP-A-1034026 et qui peuvent fonctionner notamment comme piège à NOx.

Dans les compositions de ce type, l'oxyde de cérium ou le mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium peuvent former un support, les

autres éléments formant une phase supportée. Ceci signifie que l'oxyde de cérium ou le mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium peuvent constituer le ou les éléments majoritaires de la composition sur lequel ou sur lesquels sont déposés les autres éléments. La composition peut comprendre
5 une phase supportée qui est à base de manganèse en combinaison avec du terbium, du gadolinium, du samarium, du néodyme ou du praséodyme ou encore d'un mélange de manganèse et d'au moins deux de ces éléments. Selon une variante la composition peut comprendre en outre un alcalin qui peut être plus particulièrement le sodium ou le potassium. Cet élément alcalin
10 peut appartenir à la phase supportée. Les quantités d'éléments dans la composition peuvent varier dans de larges proportions. Ainsi, les proportions en manganèse peuvent varier entre 2 et 50%, plus particulièrement entre 5 et 30%. Celles en terbium, gadolinium, samarium, néodyme, praséodyme et/ou alcalin peuvent varier entre 1 et 50%, plus particulièrement entre 5 et 30%.
15 Ces proportions sont exprimées en % atomique par rapport à l'ensemble des éléments de la composition.

On peut encore utiliser dans la cigarette en accord avec l'invention une composition comprenant du manganèse et au moins un autre élément A_1 choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux, le manganèse et l'élément A_1
20 étant chimiquement liés.

Les compositions de ce type, qui peuvent aussi agir comme piège à Nox, sont décrites notamment dans EP-A-1171236. Plus particulièrement, ces compositions comprennent un support et une phase active. La phase active est à base de manganèse et d'au moins un autre élément A_1 tel que décrit plus
25 haut et qui peut être plus particulièrement le sodium et le potassium. Comme élément alcalino-terreux, on peut mentionner notamment le baryum. Par ailleurs, les éléments manganèse et A_1 sont sous une forme chimiquement liée. On entend par là qu'il y a des liaisons chimiques entre le manganèse et l'élément A_1 résultant d'une réaction entre eux, ces deux éléments n'étant pas
30 simplement juxtaposés comme dans un simple mélange. Ainsi, les éléments manganèse et A_1 peuvent être présents sous la forme d'un composé ou d'une phase de type oxyde mixte. Ce composé ou cette phase peuvent notamment être représentés par la formule (1) $(A_1)_xMn_yO_{2\pm\delta}$ dans laquelle $0,5 \leq y/x \leq 6$. Comme phase ou composé de formule (1) on peut citer à titre d'exemple ceux
35 du type vernadite, hollandite, romanéchite ou psilomélane, birnessite, todorokite, buserite ou lithiophorite. Le composé peut être éventuellement hydraté. Le composé peut par ailleurs avoir une structure lamellaire de type CdI_2 .

Comme support, on peut mettre en œuvre tout support poreux utilisable dans le domaine de la catalyse. Il est préférable que ce support présente une inertie chimique vis à vis des éléments manganèse et A_1 suffisante pour éviter une réaction substantielle d'un ou de ces éléments avec le support qui serait susceptible de gêner la création d'une liaison chimique entre le manganèse et l'élément A_1 . Toutefois, dans le cas d'une réaction entre le support et ces éléments, il est possible de mettre en œuvre des quantités plus importantes de manganèse et d'élément A_1 pour obtenir la liaison chimique recherchée entre ces éléments.

Plus particulièrement, le support est à base d'un oxyde choisi parmi l'oxyde de cérium, éventuellement avec de la silice, l'oxyde de zirconium ou leurs mélanges.

La teneur totale en manganèse, alcalin, et alcalino-terreux peut varier dans de larges proportions. Cette teneur peut être comprise notamment entre 2% et 50%, plus particulièrement entre 5% et 30%, cette teneur étant exprimée en % atomique par rapport à la somme des moles d'oxyde(s) du support et des éléments concernés de la phase active.

Les cigarettes de l'invention peuvent aussi comporter comme catalyseur une composition à base de manganèse et d'au moins un autre élément A_2 choisi parmi les alcalino-terreux et les terres rares, cette composition présentant une surface spécifique d'au moins $10\text{m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $20\text{m}^2/\text{g}$, après calcination 8 heures à 800°C .

Des compositions de ce type sont décrites dans EP-A-1181094. Ces compositions comprennent un support et une phase active. La phase active de la composition est à base de manganèse et d'au moins un élément A_2 tel que décrit ci-dessus. Comme alcalino-terreux, on peut mentionner plus particulièrement le baryum. La terre rare peut être plus particulièrement choisie parmi le cérium, le terbium, le gadolinium, le samarium, le néodyme et le praséodyme. Les teneurs totales en manganèse, alcalino-terreux ou en terre rare peuvent varier entre 1% et 50%, plus particulièrement entre 5% et 30%. Ces proportions sont exprimées en % atomique par rapport à la somme des moles d'oxyde(s) du support et des éléments concernés de la phase supportée. Les teneurs respectives en manganèse, alcalino-terreux ou en terres rares peuvent aussi varier dans de larges proportions, la teneur en manganèse peut être notamment égale ou proche de celle en élément A_2 .

Comme indiqué plus haut, une caractéristique de ces compositions est qu'elles présentent une surface spécifique d'au moins $10\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 8 heures à 800°C . Cette surface spécifique peut être notamment

d'au moins $20\text{m}^2/\text{g}$ après calcination à la même température et sur la même durée. Plus particulièrement, cette surface spécifique est d'au moins $80\text{m}^2/\text{g}$ et encore plus particulièrement d'au moins $100\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 8 heures à 800°C .

5 Cette caractéristique de surface est obtenue par le choix d'un support convenable, présentant notamment une surface spécifique suffisamment élevée.

Ce support peut être à base d'alumine. On peut utiliser ici tout type d'alumine susceptible de présenter une surface spécifique suffisante pour une application en catalyse. On peut mentionner les alumines issues de la
10 déshydratation rapide d'au moins un hydroxyde d'aluminium, tel que la bayérite, l'hydrargillite ou gibbsite, la nordstrandite, et/ou d'au moins un oxyhydroxyde d'aluminium tel que la boehmite, la pseudoboehmite et le diaspore.

15 On peut utiliser plus particulièrement comme support une alumine stabilisée. Comme élément stabilisant on peut citer les terres rares, le baryum, le silicium et le zirconium. Comme terre rare on peut mentionner tout particulièrement le cérium, le lanthane ou le mélange lanthane-néodyme.

20 La teneur en stabilisant exprimée en poids d'oxyde de stabilisant par rapport à l'alumine stabilisée est comprise généralement entre 1,5% et 15%, plus particulièrement entre 2,5% et 11%.

Le support peut aussi être à base de silice.

Il peut aussi être à base de silice et d'oxyde de titane dans une proportion atomique Ti/Ti+Si comprise entre 0,1 et 15%. Cette proportion peut
25 être plus particulièrement comprise entre 0,1 et 10%. Un tel support est décrit notamment dans la demande de brevet WO 99/01216 auquel on pourra se référer.

30 Comme autre support convenable, on peut utiliser ceux à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, ces oxydes pouvant se présenter sous la forme d'un oxyde mixte ou d'une solution solide de l'oxyde de zirconium dans l'oxyde de cérium ou réciproquement.

Les cigarettes selon l'invention peuvent comprendre aussi une composition à base de manganèse sous forme d'un oxyde mixte de formule
(2) :

35 $A_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{2\pm\delta}$

dans laquelle :

A représente un ou plusieurs éléments choisis dans les groupes I A, II A, III A de la classification périodique;

B est un métal choisi parmi l'étain et les éléments des groupes IV A à III B de la classification périodique;

x et y présentant les valeurs suivantes :

$$0,16 \leq x \leq 1 \text{ et } 0 \leq y < 0,5,$$

5 l'oxyde présentant une structure cristallographique lamellaire ou en tunnel.

Le catalyseur répondant à la formule ci-dessus est décrit dans WO 01/56685 Il s'agit plus précisément d'un catalyseur massique. On entend par là un catalyseur dans lequel l'oxyde de formule (2) est présent dans l'ensemble
10 du volume du catalyseur d'une manière homogène et non pas selon un gradient de répartition ou de concentration, par exemple en surface du volume du catalyseur. En d'autres termes, le catalyseur utilisé ici est un catalyseur non supporté, la phase active, c'est à dire l'oxyde de formule (2), n'est pas déposée sur un support poreux du type oxyde de cérium, oxyde de zirconium
15 ou silice par exemple.

En ce qui concerne les éléments constitutifs de l'oxyde de formule (2), A peut représenter un ou plusieurs éléments choisis dans les groupes précités de la classification périodique.

A peut tout d'abord être choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium. A peut être plus particulièrement le potassium ou le
20 sodium ou encore une combinaison de ces deux éléments dans des proportions respectives variables.

A peut être choisi aussi parmi le magnésium, le calcium, le strontium ou le baryum.

25 A peut aussi être un élément choisi parmi le scandium, l'yttrium et les terres rares.

Comme indiqué plus haut, x peut être compris entre 0,16 et 1, les valeurs aux bornes étant incluses. Plus particulièrement, x peut vérifier la relation
30 $0,25 \leq x \leq 0,7$.

Dans l'oxyde de formule (2), le manganèse peut être substitué par un élément B.

L'élément B peut tout d'abord être choisi parmi les métaux de transition, c'est à dire parmi les éléments des groupes IV A, V A, VI A, VII A, VIII, I B et II
B.

35 Comme élément du groupe IV A on peut mentionner le titane.

Comme élément du groupe VIII on peut citer plus particulièrement le fer, le platine, le palladium ou le rhodium.

L'argent peut être choisi plus particulièrement comme élément du groupe I B.

Comme élément du groupe II B on peut mentionner le zinc.

Enfin, l'élément B peut être l'étain à l'état d'oxydation IV.

5 La proportion de l'élément B dans l'oxyde est donnée par la valeur de y mentionnée plus haut. Plus particulièrement, y peut vérifier la relation $0,001 \leq y \leq 0,01$.

On notera que la valeur de δ dépendra de la nature des éléments A et B et de l'état d'oxydation du manganèse qui peut varier entre +3 et +7.

10 L'oxyde de formule (2) présente aussi une structure cristallographique spécifique. Cette structure est soit lamellaire soit du type tunnel. La structure lamellaire correspond à une structure dans laquelle les éléments Mn et O forment ensemble une première couche séparée d'une seconde couche de ces mêmes éléments par une troisième couche d'éléments A, cet empilement
15 de couches se répétant. Dans la structure tunnel, les couches formées par l'ensemble des éléments Mn et O forment un tunnel à l'intérieur duquel sont situés les éléments A.

Comme structures on peut citer celles de type vernadite, hollandite, romanéchite ou psilomélane, birnessite, todorokite, busserite, lithiophorite,
20 RUB-7, $Rb_{0,27}MnO_2$, $Na_{0,44}MnO_2$, $Li_{0,44}MnO_2$, $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, $\alpha-NaMnO_2$, $\alpha-LiMnO_2$, $\beta-NaMnO_2$, $\beta-LiMnO_2$.

Enfin, il faut noter que l'oxyde de formule (2) peut être éventuellement hydraté par intercalation de molécules d' H_2O et/ou de protons H^+ entre les lamelles ou dans les tunnels.

25 Comme indiqué plus haut et selon un second mode de réalisation de l'invention, la cigarette peut comprendre aussi à titre de catalyseur un aluminat de zinc

Comme aluminat de ce type, on peut utiliser celui décrit dans EP-A-1098701. Cet aluminat possède une structure de type spinelle $ZnAl_2O_4$. Il
30 peut se présenter sous une ou plusieurs phases lacunaires ou excédentaires en zinc par rapport à $ZnAl_2O_4$, ces phases répondant aux formules $Zn_{1-x}Al_2O_{4-\delta}$ et $Zn_{1+x}Al_2O_{4+\delta}$, avec $0 < x \leq 0,95$. Les valeurs de x peuvent répondre plus particulièrement aux relations suivantes : $0 < x \leq 0,85$, $0 < x \leq 0,8$ et plus particulièrement $0 < x \leq 0,5$. Enfin, x peut vérifier la relation $0,4 \leq x$
35 $\leq 0,85$. L'aluminat peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs. Ces additifs sont choisis parmi les éléments des groupes IA, IIA, VIIA à IB de la classification périodique et parmi l'étain, le gallium et les terres rares.

Comme élément du groupe VIIA on peut mentionner plus particulièrement le manganèse; comme élément du groupe VIII, on peut citer notamment le fer; comme éléments du groupe IB, on peut mentionner plus particulièrement le cuivre et l'argent.

5 Ces additifs peuvent être notamment présents dans l'aluminate en substitution partielle du zinc ou de l'aluminium.

Une caractéristique de ce même aluminate est sa surface spécifique. Même après calcination à température élevée, cet aluminate présente encore un niveau de surface important. Ainsi, après calcination à 800°C, 8 heures
10 cette surface spécifique est d'au moins 85m²/g. Elle peut être d'au moins 90m²/g et plus particulièrement d'au moins 100m²/g, toujours après calcination à 800°C, 8 heures. Des valeurs d'au moins 120m²/g peuvent être atteintes.

Cette surface se maintient à des valeurs importantes à températures
15 encore plus élevées puisque l'aluminate peut présenter après calcination à 900°C, 2 heures, une surface spécifique d'au moins 70m²/g, plus particulièrement d'au moins 80m²/g. En outre, à 1000°C après une calcination de 6 heures, on peut observer des surfaces spécifiques d'au moins 50m²/g, plus particulièrement d'au moins 70m²/g. Ceci signifie que la surface de
20 l'aluminate est stable dans une large gamme de température. Les valeurs qui viennent d'être données ci-dessus s'entendent pour des calcinations sous air.

Ce même aluminate peut présenter par ailleurs un volume poreux d'au moins 0,6ml/g, cette porosité est déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure. Les mesures ont été faites sur un appareil Micromeretics Auto Pore
25 9220 sur des poudres mises à dégazer pendant une nuit dans une étuve chauffée à 200°C. Les paramètres opératoires sont les suivants : Constante pénétromètre : 21,63, volume capillaire : 1,1, angle de contact : 140°. La porosité peut être plus particulièrement d'au moins 2ml/g et être par exemple comprise entre 2,5 et 3,5ml/g.

30 Enfin, selon un troisième mode de réalisation de l'invention, la cigarette peut contenir un catalyseur qui est un composé à base d'au moins un métal choisi parmi les éléments compris dans les groupes IIIA à IIB de la classification périodique sur un support à base de silice et d'oxyde de titane.

Un tel composé est décrit dans EP-A-994749. Ce composé comprend un
35 support à base de silice et d'oxyde de titane dans une proportion atomique Ti/Ti+Si comprise entre 0,1% et 15%. Cette proportion peut être comprise plus particulièrement entre 1% et 10%.

Il est avantageux dans le cas de ce composé d'utiliser des supports ayant une surface spécifique élevée et stable thermiquement. On peut ainsi avantageusement utiliser des supports présentant une surface spécifique d'au moins 350m²/g et plus particulièrement d'au moins 600m²/g après calcination 5 6 heures à 750°C. Le support à base de silice et d'oxyde de titane peut être préparé par tout procédé susceptible de conduire à un support de surface spécifique suffisante.

On peut ainsi mentionner un procédé par texturation micéllaire utilisant des tensio-actifs et, comme source de silice, des alkyl-silicates comme 10 l'orthosilicate de tétraéthyle. Ces alkyl-silicates sont généralement mis en oeuvre sous forme de solutions dans des alcools, en particulier dans des alcools aliphatiques. De même, on peut utiliser des alkyl ou alcoxy titanates comme source de titane qui sont eux aussi employés sous forme de solutions alcooliques. Les alkyl-silicates et les alkyl ou alcoxy titanates sont mélangés 15 puis chauffés. On ajoute ensuite le tensioactif au mélange ainsi chauffé. Le précipité obtenu est séparé du milieu réactionnel. Ce précipité est ensuite calciné, généralement sous air, pour obtenir le support qui pourra ensuite être mis en forme. La calcination peut se faire en deux parties. Dans la première partie, on calcine à une température suffisante pour éliminer le tensio-actif. 20 Cette température peut être d'environ 650°C. Dans la deuxième partie, on calcine à une température au moins égale à celle à laquelle le catalyseur sera utilisé. Cette température peut être d'environ 750°C.

Le support peut se présenter sous diverses formes telles que granulés, billes, cylindres ou nid d'abeille de dimensions variables.

25 Le support peut comprendre à titre d'additifs un ou plusieurs oxydes de terres rares. On peut citer comme terre rare le lanthane plus particulièrement. La teneur en additif exprimée en % atomique additif/Ti+Si+additif peut être d'au plus 20%, plus particulièrement d'au plus 10%.

La phase catalytique sur le support peut être à base d'au moins un métal 30 choisi parmi les éléments compris dans les groupes IIIA à IIB de la classification périodique.

Plus particulièrement, la phase catalytique est à base d'au moins un métal choisi parmi les métaux du groupe VIII de la classification périodique.

35 A titre d'exemple de métaux utilisables dans la phase catalytique, on peut citer le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium, l'iridium. On peut aussi citer le fer, le cuivre, le chrome ainsi que le vanadium, le niobium, le tantale, le molybdène et le tungstène.

La teneur en métal de la phase catalytique et, notamment en platine, de la composition peut varier dans de larges proportions. Habituellement, cette proportion, exprimée en poids de métal par rapport au poids de support est comprise entre 500 et 40000ppm, de préférence entre 2500 et 20000ppm et encore plus particulièrement entre 5000 et 15000ppm.

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Un sel d'acide chloraurique(III) trihydraté ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a été déposé par la méthode de déposition-précipitation (décrite par Haruta et al. dans *Studies in Surface Science and Catalysis – Preparation of Catalysts VI*, 1995, 227) sur un oxyde de cérium développant une surface spécifique de $180 \text{ m}^2/\text{g}$ de manière à obtenir un catalyseur contenant 1% en poids d'or par rapport à la masse d'oxyde de cérium. Dans cette méthode, la solution aqueuse d'or est ajoutée à une suspension aqueuse de l'oxyde et le pH est fixé à 9. Après agitation 2h à température ambiante, le milieu est filtré. Le solide obtenu est ensuite séché à 120°C pendant une nuit pour conduire au composé Au/CeO_2 . Le catalyseur obtenu est remis à l'air avant test.

EXEMPLE 2

Un oxyde de cérium développant une surface spécifique de $180 \text{ m}^2/\text{g}$ a été imprégné à sec par un sel de nitrate de fer(III) nonahydraté ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) de manière à obtenir un catalyseur contenant 1% en poids de fer par rapport à la masse d'oxyde de cérium.

Le composé Fe/CeO_2 obtenu a ensuite été séché à 120°C pendant une nuit puis calciné à 500°C sous air pendant 2h.

Le catalyseur obtenu a ensuite été activé par réduction sous hydrogène dilué à 3% volumique dans l'argon 4h à 400°C puis remis à l'air avant test.

Les catalyseurs sont ensuite soumis à un test d'évaluation.

Test

Dans ce test le catalyseur est soumis, à température ambiante, à un mélange synthétique dont la composition est la suivante :

10%vol CO
10%vol CO_2
10%vol O_2
1,8%vol H_2O
qsp N_2

Le mélange gazeux circule en continu à un débit de 30 L/h à travers un réacteur tubulaire en quartz dans lequel est placé 50 mg de catalyseur préalablement mélangé à 150 mg de carborundum SiC qui ne joue ici aucun rôle catalytique. Dans ce test, la vitesse spatiale des gaz est égale à 600 000 $\text{cm}^3/\text{h/g}_{\text{catalyseur}}$.

Le catalyseur est déposé sous forme de poudre sur le fritté du réacteur qui ne joue ici que le rôle de support physique du catalyseur pour le déroulement du test.

On peut donc considérer que ce test simule la composition et le débit de la phase gazeuse à laquelle le catalyseur pourrait être soumis dans une cigarette.

Initialement, le catalyseur est à température ambiante. Lors du test, il est soumis à une rampe de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 300°C .

Les gaz ayant traversé le catalyseur sont analysés par spectrométrie infra-rouge par intervalle d'environ 10s.

Ce dispositif permet par conséquent de suivre la composition du flux gazeux en fonction de la température à laquelle le catalyseur est soumis. En particulier, la température à laquelle la conversion du CO est égale à 50% peut être déterminée. On donne ci-dessous les résultats obtenus.

Test	Poids de catalyseur (mg)	Concentration en CO avant le catalyseur (vol%)	Concentration en CO après le catalyseur (vol%)	Conversion (%)	T de demi-conversion de CO ($^\circ\text{C}$)
Exemple 1	200	10	5	50	70
Exemple 2	200	10	5	50	225

REVENDICATIONS

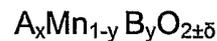
- 1- Cigarette, caractérisée en ce qu'elle comprend soit dans le tabac, soit dans
5 le papier entourant le tabac, soit dans le filtre, en tant que catalyseur pour le
traitement des fumées, au moins un composé choisi parmi :
- les composés à base d'au moins un oxyde ou hydroxyde d'une terre rare, de
zirconium ou de manganèse;
- l'aluminate de zinc;
- 10 - un composé à base d'au moins un métal choisi parmi les éléments compris
dans les groupes IIIA à IIB de la classification périodique sur un support à
base de silice et d'oxyde de titane.
- 2- Cigarette selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un
15 composé à base d'au moins un oxyde ou hydroxyde d'une terre rare et d'un
métal choisi parmi le fer ou l'or.
- 3- Cigarette selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la terre rare
est le cérium ou le praséodyme.
- 20 4- Cigarette selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce
qu'elle comprend une composition à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde
de zirconium, plus particulièrement dans une proportion atomique
cérium/zirconium d'au moins 1.
- 25 5- Cigarette selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend une
composition à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium et d'au
moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares
autres que le cérium.
- 30 6- Cigarette selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle
comprend une composition à base d'un oxyde de cérium et d'au moins un
autre oxyde choisi parmi les oxydes de fer, de manganèse et de praséodyme.
- 35 7- Cigarette selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle
comprend une composition comprenant de l'oxyde de manganèse, de l'oxyde
de cérium ou un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium et en

outre au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euporium, le samarium, le néodyme et le praséodyme.

5 8- Cigarette selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition comprenant du manganèse et au moins un autre élément A_1 choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux, le manganèse et l'élément A_1 étant chimiquement lié.

10 9- Cigarette selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition à base de manganèse et d'au moins un autre élément A_2 choisi parmi les alcalino-terreux et les terres rares et qui présente une surface spécifique d'au moins $10\text{m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $20\text{m}^2/\text{g}$, après calcination 8 heures à 800°C .

15 10- Cigarette selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition à base d'un oxyde de formule :



dans laquelle :

20 A représente un ou plusieurs éléments choisis dans les groupes I A, II A, III A de la classification périodique;

B est un métal choisi parmi l'étain et les éléments des groupes IV A à III B de la classification périodique;

x et y présentant les valeurs suivantes :

$$0,16 \leq x \leq 1 \text{ et } 0 \leq y < 0,5,$$

25 l'oxyde présentant une structure cristallographique lamellaire ou en tunnel.