

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4388379号
(P4388379)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int. Cl.		F I
A 2 4 D 1/00	(2006.01)	A 2 4 D 1/00
A 2 4 B 15/18	(2006.01)	A 2 4 B 15/18
A 2 4 B 15/42	(2006.01)	A 2 4 B 15/42

請求項の数 3 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2003-583147 (P2003-583147)	(73) 特許権者	596060424
(86) (22) 出願日	平成15年4月7日(2003.4.7)		フィリップ・モーリス・プロダクツ・ソシ
(65) 公表番号	特表2005-522206 (P2005-522206A)		エテ・アノニム
(43) 公表日	平成17年7月28日(2005.7.28)		スイス国セアシュール 2000 ヌシャテル
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/010646		、ケ、ジャンルノー 3
(87) 国際公開番号	W02003/086115	(74) 代理人	100082005
(87) 国際公開日	平成15年10月23日(2003.10.23)		弁理士 熊倉 禎男
審査請求日	平成18年4月5日(2006.4.5)	(74) 代理人	100067013
(31) 優先権主張番号	60/371,729		弁理士 大塚 文昭
(32) 優先日	平成14年4月12日(2002.4.12)	(74) 代理人	100074228
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 今城 俊夫
		(74) 代理人	100086771
			弁理士 西島 孝喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙巻タバコの主流煙中の一酸化炭素及び／又は一酸化窒素の量を低減するための部分還元ナノ粒子添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タバコと、

一酸化炭素を二酸化炭素に変換するための触媒及び／又は一酸化窒素を窒素に変換するための触媒として作用することができる少なくとも1つの部分的に還元された添加剤と、
を含み、

前記部分還元添加剤は、ナノ粒子の形態であって、Fe₂O₃、CuO、TiO₂、CeO₂、Ce₂O₃、Al₂O₃、ジルコニウムでドーブされたY₂O₃、パラジウムでドーブされたMn₂O₃、及びその混合物から成る群から選択された化合物を部分還元することにより形成される、

ことを特徴とする、カット充填材組成物。

【請求項 2】

タバコと、一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒及び／又は一酸化窒素を窒素に変換する触媒として作用することができる少なくとも1つの部分還元添加剤とを有するカット充填材組成物を含むタバコロッド、
を含み、

前記部分還元添加剤は、ナノ粒子の形態であって、Fe₂O₃、CuO、TiO₂、CeO₂、Ce₂O₃、Al₂O₃、ジルコニウムでドーブされたY₂O₃、パラジウムでドーブされたMn₂O₃、及びその混合物から成る群から選択された化合物を部分還元することにより形成される、

ことを特徴とする、紙巻タバコ。

【請求項 3】

(i) 一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒及び / 又は一酸化窒素を窒素に変換する触媒として作用することができる、ナノ粒子の形態の少なくとも 1 つの部分還元添加剤を形成するために、 Fe_2O_3 ナノ粒子を還元ガスで処理する段階と、

(i i) 前記部分還元添加剤をカット充填材組成物に加える段階と、

(i i i) タバコロッドを形成するために、前記部分還元添加剤を含む前記カット充填材組成物を紙巻タバコ製造機械に供給する段階と、

(i v) 紙巻タバコを形成するために前記タバコロッドの周りを巻紙で包む段階と、

を含むことを特徴とする、紙巻タバコを作る方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に、喫煙中の紙巻タバコの主流煙中の一酸化炭素及び / 又は一酸化窒素の量を減少させることに関する。より詳細には、本発明は、カット充填材組成物、紙巻タバコ、紙巻タバコを作る方法、及び紙巻タバコを喫煙する方法に関し、これには、一酸化炭素を二酸化炭素に変換するための触媒及び / 又は一酸化窒素を窒素に変換するための触媒として作用するナノ粒子の形態の部分的に還元された添加剤の使用が伴う。

【背景技術】

【0002】

喫煙中に紙巻タバコの主流煙中の一酸化炭素及び / 又は一酸化窒素の量を減少させるための様々な方法が提唱されている。例えば、英国特許第 863,287 号には、不完全燃焼生成物がタバコ物品の喫煙中に除去又は修飾されるように、タバコ物品を製造する前にタバコを処理する方法が説明されている。これは、酸化カルシウム又は酸化カルシウム前駆体をタバコに加えることにより達成されるといわれている。酸化鉄もまた、タバコへの添加剤として言及されている。

20

【0003】

一般的にタバコフィルタ内に吸収剤を含む紙巻タバコが、一酸化炭素の一部を物理的に吸収するものとして提唱されてきたが、このような方法は、通常は完全に効率的というわけではない。喫煙中に形成される副産物を除去するための紙巻タバコフィルタは、紙巻タバコフィルタが任意に酸化鉄のような無機多孔性吸収材を有する乾燥及び活性緑藻類を含む、米国再発行特許第 RE31,700 号に説明されている。英国特許第 973,854 号には、シアン化水素及び硫化水素のようなガス状副産物を除去するための他のフィルタ材料及びフィルタが説明されている。これらのフィルタリング材料及びフィルタは、鉄及び亜鉛の両方の微細酸化物に含浸させたガス吸着材料の吸収性顆粒を含有する。別の例では、タバコ製品及びそのフィルタ要素から煙を出すための添加剤は、少なくとも 2 つの高度に分散させた金属酸化物又は金属オキシ水酸化物の密接な混合物を含み、これは、米国特許第 4,193,412 号に説明されている。このような添加剤では、タバコ煙中の有毒物質の吸収能力が相乗的に増大するといわれている。英国特許第 685,822 号には、タバコ煙中の一酸化炭素を炭酸ガスに酸化するといわれているフィルタリング剤が説明されている。このフィルタリング剤は、例えば、二酸化マンガン及び酸化銅と消石灰とを含有する。少量の酸化第二鉄を加えると、製品の効率性が向上するといわれている。

30

40

【0004】

酸化試薬又は触媒をフィルタに加えることは、喫煙者に達する一酸化炭素の濃度を減少させる戦略であると説明されてきた。従来触媒を用いるこのような手法の不利な点は、一酸化炭素をかなり減らすために、多くの場合に大量の酸化剤をフィルタに組み込む必要があることを含む。更に、不均一反応の非効率性を考慮に入れる場合は、必要な酸化剤の量が更に多くなるであろう。例えば、米国特許第 4,317,460 号には、一酸化炭素を二酸化炭素に低温で酸化させる喫煙製品フィルタに用いるための支持触媒が説明されている。このような触媒には、例えば、微孔性支持体上に他の触媒材料と共に配置されたス

50

ズ又はスズ化合物の混合物が含まれる。喫煙物品のための別のフィルタは、スイス国特許第609,217号に説明されており、そこでは、フィルタは、錯化鉄（例えば、ヘモグロビン又はクロロクルオリン）と、任意的に、一酸化炭素を固定することができるか又はそれを二酸化炭素に変換することができる金属又は金属の塩又は酸化物とを含有するテトラピロール顔料を含有する。別の例では、英国特許第1,104,993号は、吸着顆粒及び熱可塑性樹脂で作られたタバコ煙フィルタに関する。活性炭は、吸着顆粒に好ましい材料であるが、活性炭の代わりに又はそれに加えて、酸化鉄のような金属酸化物を用いることができるといわれている。しかし、喫煙の通常の条件の下では、例えば喫煙中に形成される様々な副産物及び/又は熱によって触媒が急速に不活性化されるために、このような触媒には欠点がある。更に、このような局所的な触媒作用の結果、このようなフィルタは、喫煙中に許容不能な温度まで加熱されることが多い。

10

【0005】

一酸化炭素を二酸化炭素に変換するための触媒は、例えば、米国特許第4,956,330号及び第5,258,330号に説明されている。一酸化炭素及び酸素を二酸化炭素に酸化反応させるための触媒組成物は、例えば、米国特許第4,956,330号に説明されている。更に、米国特許第5,050,621号には、一酸化炭素を二酸化炭素に酸化するための材料を含有する触媒ユニットを有する喫煙物品が説明されている。この触媒材料は、酸化銅及び/又は二酸化マンガンとすることができる。触媒を作る方法は、英国特許第1,315,374号に説明されている。最後に、米国特許第5,258,340号には、一酸化炭素を二酸化炭素に酸化するための混合遷移金属酸化物触媒が説明されている。この触媒は、喫煙物品に組み込むのに有用であるといわれている。

20

【0006】

酸化鉄のような金属酸化物はまた、様々な目的で紙巻タバコに組み込まれてきた。例えば、国際特許番号WO87/06104には、窒素-炭素化合物のような特定の副産物の生成を減少又は消失させるほか、紙巻タバコに伴う嫌な「後味」を除去するために少量の酸化亜鉛又は酸化第二鉄をタバコに加えることが説明されている。酸化鉄は、粒子形で微量存在する酸化第二鉄又は酸化亜鉛が燃焼条件の下で鉄に還元されるように、粒子形で供給される。鉄は、水蒸気を水素と酸素に解離し、窒素を酸素と炭素ではなく、水素と優先的に燃焼させ、それによって、窒素-炭素化合物ではなく、アンモニアを優先的に形成すると主張されている。

30

【0007】

別の例では、米国特許第3,807,416号には、再生タバコ及び酸化亜鉛粉末を含む喫煙材料が説明されている。更に、米国特許第3,720,214号は、タバコと、微細酸化亜鉛で本質的に構成された触媒剤とを含む喫煙物品組成物に関する。この組成物は、喫煙中の多環式芳香族化合物の量を減少させると説明されている。一酸化炭素の濃度を減少させる別の手法は、国際特許番号WO00/40104に説明されており、これには、タバコをレスと、任意的に、添加剤としての酸化鉄化合物とに組み合わせることが説明されている。レスの成分の酸化化合物、及び酸化鉄添加剤は、一酸化炭素の濃度を減少させるといわれている。

【0008】

更に、酸化鉄はまた、他の様々な目的のためにタバコ物品に組み込むことが提案されている。例えば、酸化鉄は、粒子状無機充填材として（例えば、米国特許第4,197,861号、第4,195,645号、及び第3,931,824号）、着色剤として（例えば、米国特許第4,119,104号）、及び粉末形で燃焼調整剤として（例えば、米国特許第4,109,663号）説明されている。更に、いくつかの特許には、充填材材料を粉末酸化鉄で処理し、味、色、及び/又は外観を改善することが説明されている（例えば、米国特許第6,095,152号、第5,598,868号、第5,129,408号、第5,105,836号、及び第5,101,839号）。CN1312038は、煙の刺激物及び異臭を減少させ、煙の特定の成分を減少させるために、添加剤として鉄及び酸化鉄（FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、及びフェライトを含む）を含む紙巻タバコを説

40

50

明している。しかし、FeO又はFe₂O₃のような金属酸化物を組み込む紙巻タバコを作るこれまでの試みは、主流煙中の一酸化炭素を有効に減少させるまでには至っていない。

【0009】

今日に至る開発にも関わらず、喫煙中の紙巻タバコの主流煙中の一酸化炭素及びノ又は一酸化窒素の量を減少させるための改良された更に効率的な方法及び組成物に関心が寄せられている。好ましくは、このような方法及び組成物は、高価で時間の掛かる製造及びノ又は処理段階を伴うべきではない。より好ましくは、喫煙中に紙巻タバコのフィルタ領域内だけでなく紙巻タバコの全長に沿って、一酸化炭素及びノ又は一酸化窒素に触媒作用を及ぼす又は酸化することが可能であるべきである。

【0010】

【特許文献1】英国特許第863,287号

【特許文献2】米国再発行特許番号RE31,700

【特許文献3】英国特許第973,854号

【特許文献4】米国特許第4,193,412号

【特許文献5】英国特許第685,822号

【特許文献6】米国特許第4,317,460号

【特許文献7】スイス国特許第609,217号

【特許文献8】英国特許第1,104,993号

【特許文献9】米国特許第4,956,330号

【特許文献10】米国特許第5,258,330号

【特許文献11】米国特許第5,050,621号

【特許文献12】英国特許第1,315,374号

【特許文献13】米国特許第5,258,340号

【特許文献14】国際特許番号WO87/06104

【特許文献15】米国特許第3,807,416号

【特許文献16】米国特許第3,720,214号

【特許文献17】国際特許番号WO00/40104

【特許文献18】米国特許第4,197,861号

【特許文献19】米国特許第4,195,645号

【特許文献20】米国特許第3,931,824号

【特許文献21】米国特許第4,119,104号

【特許文献22】米国特許第4,109,663号

【特許文献23】米国特許第6,095,152号

【特許文献24】米国特許第5,598,868号

【特許文献25】米国特許第5,129,408号

【特許文献26】米国特許第5,105,836号

【特許文献27】米国特許第5,101,839号

【特許文献28】CN1312038

【特許文献29】米国特許第6,053,176号

【特許文献30】米国特許第5,934,289号

【特許文献31】米国特許第5,591,368号

【特許文献32】米国特許第5,322,075号

【非特許文献1】Bryden, K. M. 及びK. W. Ragland、「Energy & Fuels」、10、269、1996年

【非特許文献2】Cant, N. W. 及びN. J. Ossipoff、「Catalysis Today」、36、125、1997年

【非特許文献3】Choi, K. I. 及びM. A. Vance、「J. Catal.」、131、1、1991年

【非特許文献4】Walker, J. S.、G. I. Staguzzi、W. H. Manogue、及びG. C. A. Schuit、「J. Catal.」、110、299、1

10

20

30

40

50

988年

【発明の開示】

【0011】

本発明は、カット充填材組成物、紙巻タバコ、紙巻タバコを作る方法、及び紙巻タバコを喫煙する方法を提供するが、これは、一酸化炭素を二酸化炭素に変換するための酸化剤及び/又は一酸化窒素を窒素に変換するための触媒として作用することができる部分的に還元されたナノ粒子添加剤の使用を伴う。

一実施形態では、本発明は、タバコと、一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒及び/又は一酸化窒素を窒素に変換する触媒として作用することができる少なくとも1つの部分的に還元された添加剤とを含むカット充填材組成物に関する。この部分還元添加剤は、ナノ粒子の形態である。

10

【0012】

別の実施形態では、本発明は、タバコと、一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒として及び/又は一酸化窒素を窒素に変換する触媒として作用することができる少なくとも1つの部分還元添加剤とを有するカット充填材組成物を含むタバコロッドを備えた紙巻タバコに関する。部分還元添加剤は、ナノ粒子の形態である。紙巻タバコは、好ましくは、約5mgの部分還元添加剤/紙巻タバコ～約100mgの部分還元添加剤/紙巻タバコを有することになり、又は、紙巻タバコは、更に好ましくは、約40mgの部分還元添加剤/紙巻タバコ～約50mgの部分還元添加剤/紙巻タバコを有することができる。

【0013】

別の実施形態では、本発明は、(i)一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒として及び/又は一酸化窒素を窒素に変換する触媒として作用することができる、ナノ粒子の形態の少なくとも1つの部分還元添加剤を形成するために、 Fe_2O_3 ナノ粒子を還元ガスで処理する段階、(ii)部分還元添加剤をカット充填材組成物に加える段階、(iii)タバコロッドを形成するために、部分還元添加剤を含むカット充填材組成物を紙巻タバコ製造機械に供給する段階、及び(iv)紙巻タバコを形成するために、タバコロッドの周りを巻紙で包む段階を含む紙巻タバコを作る方法に関する。

20

【0014】

本発明の更に別の実施形態では、本発明は、煙を形成するために紙巻タバコに点火する段階と、紙巻タバコを通して煙を吸い込む段階とを含む紙巻タバコを喫煙する方法に関し、紙巻タバコは、タバコと、一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒として及び/又は一酸化窒素を窒素に変換する触媒として作用することができる少なくとも1つの部分還元添加剤とを有するカット充填材組成物を備えたタバコロッドを含む。部分還元添加剤は、ナノ粒子の形態である。

30

【0015】

本発明の様々な実施形態で用いる部分還元添加剤は、一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒、及び一酸化窒素を窒素に変換する触媒の両方として作用することができることが好ましい。部分還元添加剤は、金属酸化物、ドーブ金属酸化物、及びその混合物から選択された化合物を部分還元することにより形成することができる。例えば、部分還元された化合物は、 Fe_2O_3 、 CuO 、 TiO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Al_2O_3 、ジルコニウムでドーブされた Y_2O_3 、パラジウムでドーブされた Mn_2O_3 、及びその混合物から成る群から選択することができる。好ましくは、部分還元添加剤は、部分還元添加剤を形成するために還元ガスで処理した Fe_2O_3 ナノ粒子を含む。このような場合、 Fe_2O_3 は、カット充填材又は紙巻タバコの喫煙中に原位置で付加的に更に還元され、 Fe_3O_4 、 FeO 、又は Fe から成る群から選択される少なくとも1つの還元種を形成することができる。

40

【0016】

一実施形態では、部分還元ナノ粒子添加剤は、一酸化炭素の少なくとも50%を二酸化炭素に変換し、及び/又は一酸化窒素の少なくとも50%を窒素に変換するのに有効な量で存在し、又は、一酸化炭素の少なくとも80%を二酸化炭素に変換し、及び/又は一酸化窒素の少なくとも80%を窒素に変換するのに有効な量で存在する。

50

部分還元ナノ粒子添加剤の平均粒径は、好ましくは約500nmよりも小さく、より好ましくは約100nmよりも小さく、更に好ましくは約50nmよりも小さく、最も好ましくは5nmよりも小さい。好ましくは、部分還元ナノ粒子添加剤の表面積は、約20m²/g～約400m²/g、より好ましくは、約200m²/g～約300m²/gである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明により、主流煙中の一酸化炭素及び/又は一酸化窒素の量を減少させることができ、これによって、喫煙者に到達するか又は副流煙として放出される一酸化炭素及び/又は一酸化窒素の量も減少させることができる。より詳細には、本発明は、カット充填材組成物、紙巻タバコ、紙巻タバコを作る方法、及び紙巻タバコを喫煙する方法を提供し、これには、一酸化炭素を二酸化炭素に変換するための触媒及び/又は一酸化窒素を窒素に変換するための触媒を形成するために部分的に還元された部分還元ナノ粒子添加剤を用いることを含む。好ましくは、部分還元ナノ粒子添加剤は、次の反応に触媒作用を及ぼす。



好ましくは、部分還元添加剤は、還元ガスで処理して部分還元添加剤を形成したFe₂O₃ナノ粒子を含み、これは、一般的に、任意の還元されていないFe₂O₃と共に、Fe₃O₄、FeO、及び/又はFeの混合物を含む。この場合、Fe₂O₃は、カット充填材又は紙巻タバコの喫煙中に原位置で付加的に更に還元されて、Fe₃O₄、FeO、又はFeから成る群から選択される少なくとも1つの還元種を形成する。

【0018】

「主流」煙という用語は、紙巻タバコの喫煙中にタバコロッドを下り、フィルタ端部を通して排出されるガスの混合物、すなわち、紙巻タバコの吸い口端部から排出又は吸い込まれる煙の量を意味する。主流煙は、点火領域を通るほか、紙巻タバコの包み紙を通して吸い込まれる煙の量を含む。

喫煙中に形成される一酸化炭素の全量は、3つの主な発生源の組合せに由来する。すなわち、熱分解(約30%)、燃焼(約36%)、及び二酸化炭素の炭化タバコでの還元(少なくとも23%)である。熱分解による一酸化炭素の形成は、約180の温度で開始し、約1050で終了し、これは、主として反応速度論により制御される。燃焼中の一酸化炭素及び二酸化炭素の形成は、主として表面への酸素の拡散(Ka)及び表面反応(Kb)により制御される。250では、Ka及びKbは、ほぼ同じである。400では、反応は、拡散により制御されるようになる。最後に、二酸化炭素の炭化タバコ又は炭での還元は、温度390付近及びそれ以上で起こる。

一酸化窒素は、一酸化炭素よりも生成される量は少量であるが、これも、同様の熱分解、燃焼、及び還元反応により発生する。

【0019】

タバコ成分以外では、温度及び酸素濃度は、一酸化炭素及び二酸化炭素の形成及び反応に影響を及ぼす2つの最も重要な因子である。理論に縛られることは好まないが、部分還元ナノ粒子添加剤は、喫煙中に紙巻タバコの異なる領域に起こる様々な反応を目標にすることができると考えられている。喫煙中に、紙巻タバコには、燃焼区域、熱分解/蒸留区域、及び凝縮/濾過区域という3つの区別可能な領域がある。最初に、「燃焼領域」は、生成された紙巻タバコが紙巻タバコの喫煙中に燃える区域であり、通常、紙巻タバコの点火した端部にある。燃焼区域の温度は、約70～約950の範囲であり、加熱速度は、500/秒ほどの大きさになる可能性がある。タバコの燃焼に酸素が消費されて、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気、及び様々な有機物が生成されるために、酸素の濃度は、この領域では低い。この反応は、高度に発熱性であり、ここで発生した熱は、ガスにより熱分解/蒸留区域に運ばれる。低濃度の酸素と高温が結びつくと、炭化タバコにより、一酸化炭素になる二酸化炭素が減少する。この領域では、部分還元ナノ粒子添加剤は、一酸化炭素を二酸化炭素に変換するための酸化剤として作用する。酸化剤としての部分還元ナノ粒子添加剤は、酸素がない状態で一酸化炭素を酸化する。この酸化反応は、150付近で開始され、約460よりも高温で最大活性化状態に達する。

【 0 0 2 0 】

「熱分解領域」は、燃焼領域の背後の領域であり、ここの温度は、約200 ~ 約600の範囲である。ここは、ほとんどの一酸化炭素が生成される場所である。この領域の主反応は、タバコの熱分解（すなわち、熱崩壊）であり、燃焼区域で発生する熱を用いて一酸化炭素、二酸化炭素、煙成分、及び炭を生成する。この区域には、いくつかの酸素が存在するために、部分還元ナノ粒子添加剤は、一酸化炭素を二酸化炭素に酸化させるための触媒として作用することができる。触媒としての部分還元ナノ粒子添加剤は、酸素による一酸化炭素の酸化に触媒作用を及ぼし、二酸化炭素を生成する。酸素反応は、150で開始し、300付近で最大活性化状態に達する。部分還元ナノ粒子添加剤は、触媒として用いた後にも酸化剤の能力を保持し、燃焼領域でも酸化剤として機能することができる。10

【 0 0 2 1 】

第3に、温度が周囲温度 ~ 約150の範囲の凝縮 / 濾過区域が存在する。その主な処理は、煙成分の凝縮 / 濾過である。特定の量の一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、及び / 又は窒素が紙巻タバコから拡散し、いくつかの酸素が紙巻タバコ内に拡散する。しかし、一般的に、酸素レベルは、環境レベルには回復しない。

上述のように、部分還元ナノ粒子添加剤は、一酸化炭素を二酸化炭素に変換するための触媒及び / 又は一酸化窒素を窒素に変換するための触媒として機能することができる。本発明の好ましい実施形態では、部分還元ナノ粒子添加剤は、一酸化炭素を二酸化炭素に変換するための触媒、及び一酸化窒素を窒素に変換するための触媒の両方として作用することができる。20

【 0 0 2 2 】

「ナノ粒子」とは、その粒子の平均粒径が1ミクロンよりも小さいことを意味する。部分還元ナノ粒子添加剤の平均粒径は、好ましくは約500nmよりも小さく、より好ましくは約100nmよりも小さく、更に好ましくは約50nmよりも小さく、最も好ましくは約5nmよりも小さい。部分還元ナノ粒子添加剤の表面積は、好ましくは、約20m²/g ~ 約400m²/gであり、より好ましくは、約200m²/g ~ 約300m²/gである。

【 0 0 2 3 】

部分還元ナノ粒子添加剤を作るのに用いられるナノ粒子は、任意の適切な技術を用いて作ることができ、又は、供給業者から購入することができる。適切な部分還元添加剤の選択には、貯蔵状態での安定性及び活性の維持、低価格、及び供給量の豊富さのような因子を考慮することが好ましい。部分還元添加剤は、無害の材料であることが好ましい。例えば、米国ペンシルベニア州キングオブプルージア所在の「MACH I」インコーポレーテッドは、「NANOCAT（登録商標）超微粉酸化鉄（SFIO）」及び「NANOCAT（登録商標）磁気酸化鉄」という商品名でFe₂O₃ナノ粒子を販売している。「NANOCAT（登録商標）超微粉酸化鉄（SFIO）」は、粒径が3nm、比表面積が約250m²/g、嵩密度が約0.05g/mLの易流動性粉末の形態の非晶質酸化第二鉄である。「NANOCAT（登録商標）超微粉酸化鉄（SFIO）」は、気相工程により合成され、これによって従来の触媒に存在する可能性がある不純物をなくすことができ、食品、薬品、及び化粧品に用いるのに適する。「NANOCAT（登録商標）磁気酸化鉄（SFIO）」は、粒径が25nm、表面積が約40m²/gの易流動性粉末である。40

【 0 0 2 4 】

部分還元ナノ粒子添加剤は、好ましくは、化合物を還元環境に露出し、一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒及び / 又は一酸化窒素を窒素に変換する触媒として作用することができる1つ又はそれ以上の化合物を形成することにより生成される。例えば、部分還元混合物を形成するのに十分な時間、温度、及び / 又は圧力の条件下で、開始化合物をCO、H₂、又はCH₄のような還元ガスに露出することができる。例えば、Fe₂O₃ナノ粒子を部分還元して部分還元ナノ粒子添加剤を形成することができ、これには、一般的に、任意の還元されていないFe₂O₃と共に、Fe₃O₄、FeO、及び / 又はFeの混合物が含50

まれる。Fe₂O₃部分還元ナノ粒子は、適切な還元環境、すなわち、還元ガス又は還元試薬内で処理され、部分還元ナノ粒子添加剤を得ることができる。更に、部分還元ナノ粒子添加剤は、カット充填材又は紙巻タバコの喫煙中、特に、紙巻タバコの喫煙中に形成される一酸化炭素又は一酸化窒素の反応時に原位置で更に還元することができる。

【0025】

非晶質相、相乗作用、及びナノスケールでの大きさの影響は、一酸化炭素又は一酸化窒素触媒の性能を改善することができる3つの因子である。更に、ナノ粒子によっては、非晶質構造を有するものもある。デジタル流量計に取り付けた石英の流管（長さ50cm、内径0.9cm）及びマルチガス分析装置を用いて、「NANO CAT（登録商標）超微粉」Fe₂O₃の構造に関する実験を行う。実験装置の概略図を図16に示す。既知量のFe₂O₃を散布した1片の石英ウールを流管の中央に入れ、他の清潔な2片の石英ウールで挟んだ。次に、石英流管を温度プログラム装置により制御される「Thermcraft」加熱炉に入れた。サンプルの温度は、散布石英ウール内に挿入した「Omega」K型熱電対によりモニタした。別の熱電対を加熱炉の中央で流管の外側に置き、加熱炉の温度をモニタして記録した。温度データは、「Labview」ベースのプログラムで記録した。ガス入口は、「Hastings」デジタル流量計で制御した。ガスは、流管に入る前に混合した。流出ガスは、サンプリング毛管を通し、「NLT2000」マルチガス分析装置（CO及びCO₂のための非分散近赤外線検出装置、O₂のための常磁性検出装置）、又は「Blazer Thermal Star」四極子質量分析計のいずれかにより分析した。モニタリング装置として質量分析計を用いる場合、CO₂（m/e = 44）の崩壊からのCO（m/e = 28）に対する15%の寄与が分っている。

【0026】

「NANO CAT（登録商標）超微粉」Fe₂O₃（粒径が3nm）を「Mach I」インコーポレーテッドから購入した。サンプルは、更に処理を行うことなく用いられた。CO（3.95%）及びO₂（21.0%）ガス（残りはヘリウム）を「BOC Gases」から認定分析付きで購入した。「HRTPM（高解像度透過型電子顕微鏡）」に対しては、サンプルは、軽く潰してメタノールに懸濁した。得られた懸濁液をレース状の炭素格子に付加し、蒸発させた。サンプルを200KVで作動させた「Philips- FEI Technai」電界放射透過型電子顕微鏡で調べた。画像は、「Gatan」低速度走査カメラ（GIF）を用いてデジタルで記録した。「EDS」スペクトルは、薄層ウィンドウ「EDAX」分光計で収集した。

【0027】

「NANO CAT（登録商標）超微粉」Fe₂O₃は、茶色で、高密度が僅か0.05g/cm³の易流動性粉末である。「NANO CAT（登録商標）超微粉」Fe₂O₃の粉末X線解析パターンでは、幅広い不明瞭な反射が明らかになるだけであり、材料が非晶質であるか又は本方法で解像するには粒径が小さすぎるかのいずれかを示している。一方、「HRTEM」では、粒径に関わらず原子格子を解像することができ、ここでは、格子を直接撮像するために用いられた。「HRTEM」解析では、「NANO CAT（登録商標）超微粉」Fe₂O₃が少なくとも2つの異なる粒径の分離相から成ることが示された。粒の群は、直径が3~5nmの粒子で主に構成されている。他の粒径の分画は、直径が24nmまでの遥かに大きな粒子で構成されている。「NANO CAT（登録商標）超微粉」Fe₂O₃の「HRTEM」画像は、結晶質及び非晶質ドメインの両方を示す。大きな粒の群の高解像格子画像は、この群が、磁赤鉄鉱（Fe₂O₃）の構造の良好な結晶質であることを示す。小さな粒子の「HRTEM」画像は、ガラス状（非晶質）構造及び結晶性粒子の混合物であることを示唆した。この結晶相は、恐らく、三価の鉄の相FeOOH及び/又はFe(OH)₃であった。更に、非晶質成分である「NANO CAT（登録商標）超微粉」Fe₂O₃が、その高度な触媒作用に寄与することができたであろう。

【0028】

ナノサイズ材料のうち、O₂の存在下ではCO又はNO触媒として、及びO₂の非存在下ではCOを直接酸化するためのCO酸化剤としての二重の機能を有する酸化鉄のような

遷移金属酸化物が特に好ましい。酸化剤としても用いることができる触媒は、 O_2 が最少で触媒の再利用が不要の燃えている紙巻タバコ内のような特定の用途には特に有用である。例えば、「M a c h I」インコーポレーテッド製の「N A N O C A T (登録商標)超微粉」 Fe_2O_3 は、CO酸化の触媒及び酸化剤である。

【0029】

部分還元ナノ粒子添加剤を選択する際に、当業者には明らかなように、様々な熱力学的問題を考慮し、酸化及び/又は触媒作用が確実に効率的に起こるようにすることができる。例えば、図1は、一酸化炭素を二酸化炭素に酸化するための「ギブス自由エネルギー」及びエンタルピーの温度依存性の熱力学的分析を示している。図2は、二酸化炭素が炭素と共に変換されて一酸化炭素を形成する百分率の温度依存性を示している。

好ましい実施形態は、少なくとも部分的に還元された金属酸化ナノ粒子を用いる。粒子の形態の任意の適切な金属酸化物を用いることができる。任意的に、1つ又はそれ以上の金属酸化物を混合物として又は組み合わせて用いることができ、この場合、金属酸化物は、異なる化学物質又は同じ金属酸化物の異なる形態とすることができる。

【0030】

好ましい少なくとも部分的に還元されたナノ粒子添加剤には、 Fe_2O_3 、 CuO 、 TiO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、又は Al_2O_3 のような金属酸化物、又は、ジルコニウムでドーブした Y_2O_3 及びパラジウムでドーブした Mn_2O_3 のようなドーブ金属酸化物が含まれる。更に、部分還元ナノ粒子添加剤の混合物を用いることができる。より詳細には、反応後に還元されてFeO又はFeになることができるように、少なくとも部分的に還元された Fe_2O_3 が好ましい。更に、少なくとも部分的に還元された Fe_2O_3 は、部分還元ナノ粒子添加剤として用いる場合に、環境に有害な材料に変換されない。更に、還元 Fe_2O_3 ナノ粒子は、経済的で容易に入手可能であるために、貴金属の使用も避けることができる。より詳細には、上述の「N A N O C A T (登録商標)超微粉酸化鉄(S F I O)」及び「N A N O C A T (登録商標)磁気酸化鉄」の部分還元形は、好ましい部分還元ナノ粒子添加剤である。

【0031】

「N A N O C A T (登録商標)超微粉」 Fe_2O_3 は、 O_2 の利用可能性によりCO酸化のための触媒又は酸化剤として用いることができる。図3は、平均粒径が3 nmである Fe_2O_3 ナノ粒子(米国ペンシルベニア州キングオブプルージア所在の「M A C H I」インコーポレーテッドから入手した「N A N O C A T (登録商標)超微粉酸化鉄(S F I O)」)対平均粒径が約5 μm である Fe_2O_3 粉末(アルドリッチ・ケミカル・カンパニー製)の比較を示す。 Fe_2O_3 ナノ粒子は、平均粒径が約5 μm である Fe_2O_3 よりも一酸化炭素を二酸化炭素に変換する百分率比が遥かに高いことが示されている。図3に示すように、50 mgの「N A N O C A T (登録商標)」 Fe_2O_3 は、400 で1000ミリリットル/分の3.4% CO及び20.6% O_2 の入口ガス混合物において、98%を超えるCOをCO₂にするように触媒作用を及ぼすことができる。同じ条件で、粒径が約5 μm である同じ量の Fe_2O_3 粉末は、約10%のCOだけをCO₂にするように触媒作用を及ぼすことができるのみである。これに加えて、「N A N O C A T (登録商標)」 Fe_2O_3 は、 Fe_2O_3 粉末と比べて、最初の着火温度が100 よりも大幅に低い。ナノ粒子が非ナノ粒子よりも劇的に改善される理由は2つある。第1に、ナノ粒子の「B E T」表面積は、遥かに大きい(250 m²/g対3.2 m²/g)。第2に、ナノ粒子表面には、配位不飽和部位が多い。これらは、触媒の活性部位である。従って、化学組成物を変化させなくても、触媒の性能は、触媒の大きさをナノスケールにまで減少させることにより増大させることができる。

【0032】

部分還元 Fe_2O_3 ナノ粒子は、一酸化炭素を二酸化炭素に変換するため及び一酸化窒素を窒素に変換するための酸化剤及び触媒の両方として作用することができる。図4Aに概略的に示すように、 Fe_2O_3 ナノ粒子は、熱分解区域では触媒として働き、燃焼領域では酸化剤として作用する。図4Bは、点火紙巻タバコの様々な温度区域を示す。酸化剤/触

10

20

30

40

50

媒二重機能及び反応温度の範囲により、部分還元 Fe_2O_3 ナノ粒子は、喫煙中の一酸化炭素及び / 又は一酸化窒素を減少させるのに有用となる。更に、紙巻タバコの喫煙中には、 Fe_2O_3 ナノ粒子は、最初は触媒（すなわち、熱分解区域内）として、次に酸化剤（すなわち、燃焼領域内）として用いることができる。

【0033】

様々な触媒の熱力学及び反応速度論を更に研究するために、石英流管反応器を用いて様々な実験が行われた。これらの反応を支配する反応速度論的方程式は、以下のようになる。

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

ここで、変数は以下のように定める。

x = 二酸化炭素に変換された一酸化炭素の百分率

A_0 = 指数前係数、 $5 \times 10^{-6} s^{-1}$

R = 気体定数、 $1.987 \times 10^{-3} kcal / (mol \cdot K)$

E = 活性化エネルギー、 $14.5 kcal / mol$

s = 流管の断面積、 $0.622 cm^2$

l = 触媒の長さ、 $1.5 cm$

F = 流量 (cm^3 / s)

【0034】

このような研究を行うのに適切な石英流管反応器の概略図を図5に示す。ヘリウム、酸素 / ヘリウム、及び / 又は、一酸化炭素 / ヘリウムの混合物を反応器の一端に導入することができる。 Fe_2O_3 ナノ粒子を散布した石英ウールを反応器内に入れる。製品は、「四極子質量分析計 (QMS)」までの排気及び毛管ラインを含む反応器の第2の端部から出る。このようにして、様々な反応条件に対する製品の相対量を求めることができる。

【0035】

図6は、一酸化炭素を酸素と反応させて二酸化炭素を生成するための触媒として Fe_2O_3 ナノ粒子を用いる試験での温度対「QMS」強度のグラフである。この試験では、約 $82 mg$ の Fe_2O_3 ナノ粒子を石英流管反応器に入れる。一酸化炭素は、ヘリウム中に4%濃度で流量約 270 ミリリットル / 分で供給し、酸素は、ヘリウム中に21%濃度で流量約 270 ミリリットル / 分で供給する。加熱速度は、約 $12.1 K / 分$ である。このグラフに示すように、 Fe_2O_3 ナノ粒子は、 225 付近よりも高い温度で一酸化炭素を二酸化炭素に変換するのに有効である。

【0036】

図7は、 Fe_2O_3 を一酸化炭素と反応させて二酸化炭素及び FeO を生成するための酸化剤としての Fe_2O_3 ナノ粒子を研究する試験における時間対「QMS」強度のグラフである。この試験では、約 $82 mg$ の Fe_2O_3 ナノ粒子を石英流管反応器に入れる。一酸化炭素は、ヘリウム中に4%濃度で流量約 270 ミリリットル / 分で供給し、加熱速度は、約 $137 K / 分$ であり、最高温度は 460 である。図6及び図7に示すデータから示唆されるように、 Fe_2O_3 ナノ粒子は、紙巻タバコの喫煙中と同様の条件下で一酸化炭素を二酸化炭素に変換するのに有効である。

【0037】

図8A及び図8Bは、 Fe_2O_3 を触媒として用いた場合の一酸化炭素及び二酸化炭素の反応を示すグラフである。 CO の反応次数は、 2.44 で等温的に測定された。この温度では、 CO の CO_2 への変換率は約50%である。全流量が 400 ミリリットル / 分で入口 O_2 を11%で一定に維持し、入口 CO は、 $0.5 \sim 2.0$ %で変化させた。出口での対応する CO_2 濃度を記録し、このデータを図8Aに示す。流出 CO_2 濃度と入口 CO 濃度との間には直線関係があり、これは、「NANO CAT (登録商標)」に対する CO の触媒酸化が CO に対して一次反応であることを示すものであった。

【0038】

同様に、 O_2 の反応次数を測定した。反応の化学量論で必要なように、 O_2 濃度が CO 入口濃度の $1/2$ よりも低くならないように注意した。この目的は、 O_2 が不十分であるこ

10

20

30

40

50

とによる「NANO CAT (登録商標)」によるいかなるCOの直接酸化をも防ぐことであった。図8Bに示すように、O₂濃度が増大しても流出ガス中のCO₂生成にはほとんど影響がない。従って、O₂の反応次数は、ほぼゼロであると結論することができる。

【0039】

この反応は、COに対しては一次反応であり、O₂に対してはゼロ次反応であるために、全体的な反応は一次反応である。栓流管状反応器では、反応速度定数k (s⁻¹)は、次のように表すことができる。

$$k = (u/v) \ln(C_0/C)$$

ここで、uは流量(ミリリットル/秒)であり、vは触媒の全容量(cm³)であり、C₀は、ガス入口でのCOの容量百分率であり、Cは、ガス出口でのCOの容量百分率である。アレニウスの式に従って、以下のようになる。

$$k = A e^{(E_a/RT)}$$

ここで、Aは、指数前係数(s⁻¹)であり、E_aは、見かけの活性化エネルギー(kJ/mol)であり、Rは気体定数、Tは絶対温度(°K)である。これらの式を組み合わせると、以下のようになる。

$$\ln[-\ln(1-x)] = \ln A + \ln(v/u) - E_a/RT$$

ここで、xは、COからCO₂への変換率であり、以下のようになる。

$$x = (C_0 - C)/C_0$$

図9に示すように、反応の触媒としてFe₂O₃ナノ粒子を用い、一酸化炭素に酸素を反応させて二酸化炭素を生成する反応に対しては、ln[-ln(1-x)]対1/Tをプロットすることにより、その傾きから見かけの活性化エネルギーEを読み取ることができ、切片から指数前係数Aを計算することができる。

【0040】

測定値であるA及びEを文献に報告された値と共に表1に表す。平均E_aの14.5 kcal/molは、支持された貴金属触媒の典型的な活性化エネルギー(<10 kcal/mol)よりも大きい。しかし、これは、Fe₂O₃ナノ粒子の活性化エネルギー(=20 kcal/mol)よりも小さい。

【0041】

【表1】

表1. 活性化エネルギー及び指数前係数のまとめ					
	流量 (mL/min)	CO%	O ₂ %	A ₀ (s ⁻¹)	E _a (kcal/mol)
1	300	1.32	1.34	9.0 x 10 ⁷	14.9
2	900	1.32	1.34	12.3 x 10 ⁶	14.7
3	1000	3.43	20.6	3.8 x 10 ⁶	13.5
4	500	3.43	20.6	5.5 x 10 ⁶	14.3
5	250	3.42	20.6	9.2 x 10 ⁷	15.3
平均				8.0 x 10 ⁶	14.5
気相 ¹					39.7
2%Au/ TiO ₂ ²					7.6
2.2%Pd/ Al ₂ O ₃ ³					9.6
Fe ₂ O ₃ ⁴					26.4
Fe ₂ O ₃ / TiO ₂ ⁵					19.4
Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ ⁶					20.0

10

20

30

40

50

【0042】

¹Bryden, K. M. 及び K. W. Ragland, 「Energy & Fuels」、10、269、(1996) 参照。

²Cant, N. W. 及び N. J. Ossipoff, 「Catalysis Today」、36、125、(1997) 参照。

³Choi, K. I. 及び M. A. Vance, 「J. Catal.」、131、1、(1991) 参照。

⁴Walker, J. S., G. I. Staguzzi, W. H. Manogue, 及び G. C. A. Schuit, 「J. Catal.」、110、299、(1988) 参照。

⁵同上。

⁶同上。

【0043】

図10は、それぞれ、流量300ミリリットル/分及び900ミリリットル/分に対して石英管反応器内の触媒として50mgのFe₂O₃ナノ粒子を用いた一酸化炭素の変換率の温度依存性を示す。

図11は、石英管反応器内の触媒として50mgのFe₂O₃ナノ粒子を用いた、水に対する汚染及び非活性化の研究を示す。このグラフから見られるように、曲線1(水無し)に比較して、3%までの水が存在しても(曲線2)Fe₂O₃ナノ粒子が一酸化炭素を二酸化炭素に変換する能力にあまり影響を及ぼさない。

【0044】

図12は、石英管反応器で50mg Fe₂O₃及び50mg CuOナノ粒子を触媒として用い、CuO及びFe₂O₃ナノ粒子間の変換の温度依存性の比較を示す。CuOナノ粒子の変換率は、低温では大きく、高温では、CuO及びFe₂O₃の変換率は同じである。

図13は、異なるナノ粒子触媒を評価する際に紙巻タバコを模擬するための流管反応器を示す。表2は、一酸化炭素の二酸化炭素に対する比率と、CuO、Al₂O₃、及びFe₂O₃ナノ粒子を用いた場合の酸素消費百分率との間の比較を示す。

【0045】

【表2】

表2. CuO、Al ₂ O ₃ 、及びFe ₂ O ₃ ナノ粒子間の比較		
ナノ粒子	CO/CO ₂	O ₂ 消費 (%)
無し	0.51	48
Al ₂ O ₃	0.40	60
CuO	0.29	67
Fe ₂ O ₃	0.23	100

【0046】

ナノ粒子がない場合は、一酸化炭素の二酸化炭素に対する比率は、約0.51であり、酸素消費は、約48%である。表2のデータには、ナノ粒子を用いることにより得られる改善が示されている。一酸化炭素の二酸化炭素に対する比率は、Al₂O₃、CuO、及びFe₂O₃ナノ粒子に対して、各々、0.40、0.29、及び0.23まで下がる。酸素消費は、Al₂O₃、CuO、及びFe₂O₃ナノ粒子に対して、各々、60%、67%、及び100%に増大する。

【0047】

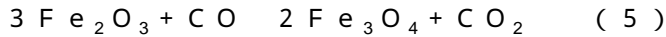
図14は、触媒が存在しない場合の一酸化炭素及び二酸化炭素の生成量を示す試験における温度対「QMS」強度のグラフである。図15は、Fe₂O₃ナノ粒子を触媒として用いる場合の一酸化炭素及び二酸化炭素の生成量を示す試験における温度対「QMS」強度のグラフである。図14及び図15を比較することから分るように、Fe₂O₃ナノ粒子が存在すると、存在する一酸化炭素に対する二酸化炭素の比率が増大し、存在する一酸化炭素の量が減少する。

【 0 0 4 8 】

O_2 が存在しない場合にも、 Fe_2O_3 ナノ粒子は、 CO を CO_2 に酸化させ、続いて Fe_2O_3 を還元し、 Fe_3O_4 、 FeO 、及び Fe のような還元相を生成するための試薬として挙動することができる。この特性は、存在する全ての CO を酸化するには O_2 が不十分である紙巻タバコの燃焼のようないくつかの可能性のある用途で有用である。 Fe_2O_3 は、最初に触媒として用い、次に酸化剤として再び用い、そして破壊することができる。従って、最低量の Fe_2O_3 を加えるだけで、最大量の CO を CO_2 に変換することができる。

【 0 0 4 9 】

O_2 が存在しない場合の Fe_2O_3 の CO との反応には、いくつかの段階が含まれる。最初に、温度が上昇すると Fe_2O_3 が段階的に還元されて Fe になる。



全体的な式は、以下ようになる。



式(5)、(6)、及び(7)に説明されるこれらの3つの段階で消費される CO の割合は、1:2:6である。新しく形成された Fe は、 CO の不均衡な反応に触媒作用を及ぼすことができる。この反応では、以下のように CO_2 及びカーボンディポジットが生成される。



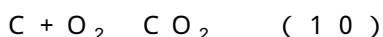
更に、炭素は、 Fe と反応して Fe_3C のような炭化鉄を形成することができ、従って、 Fe 触媒の作用を阻害する。 Fe が完全に炭化鉄に転換するか、又はその表面が完全に炭化鉄又はカーボンディポジットで覆われると、 CO の不均衡な反応が停止する。

【 0 0 5 0 】

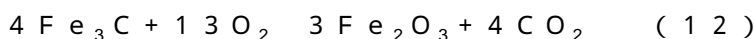
直接酸化実験では、図16に示す石英流管反応器を用いた。ガス入口には、ヘリウム中の4% CO を用いた。温度を周囲温度から800まで直線的に増大させる間に CO 及び CO_2 濃度を流出ガス内でモニタした。 CO_2 の生成と CO の消費は、図17に示すようにほとんど鏡像である。しかし、図18において更に慎重に比較すると、 CO の消費と CO_2 の生成は、正確に重なるわけではない。生成される CO_2 よりも消費される CO の方が多。 CO の消費と CO_2 生成との間の差は、図18の破線で示すように300で現れ始め、800まで延びている。 CO と、異なる形態の酸化鉄との全ての反応は、式(5)、(6)、及び(7)に示すように、消費する CO と同量の CO_2 を生成することになる。しかし、式(9)に示すような酸化鉄の還元形によって触媒作用が及ぼされる CO の不均衡化反応では、消費される CO は、生成される CO_2 よりも多いことになり、表面には当然カーボンディポジットが生じる。

【 0 0 5 1 】

カーボンディポジットの存在を確認するために、反応器をまずヘリウムガスの不活性雰囲気下で800から室温まで冷却した。次に、入口ガスをヘリウム中の5%の O_2 に切り替え、反応器温度を800まで再び直線的に上昇させた。 O_2 の純損失、 CO_2 の生成、及び酸素量と二酸化炭素量との間の差を図19に示す。起こった反応は、以下の通りである。



及び/又は、



CO_2 の生成により、サンプル中に炭素が存在することが確認される。 O_2 の純損失と CO_2 の生成との間の差は、 Fe を酸化して Fe_2O_3 に戻すのに用いられる O_2 である。これは、サンプルの色が黒から明るい赤色に変わることによっても裏付けられる。

【 0 0 5 2 】

更に検査するために、 CO 及び He を存在させて800まで加熱したサンプルを急冷

10

20

30

40

50

し、エネルギー分散型分光計を用いて高解像度「TFM」で調べた。基本的に2つの相が観察され、これらは、鉄の豊富な相と炭素であった。COの存在下で800℃まで加熱したFe₂O₃の「HRTEM」画像では、炭化鉄を囲むグラファイトが示されている。鉄の豊富な相は、炭素沈殿のための核を形成していた。炭素の格子縞は、3.4 nm間隔であり、炭素がグラファイトであることを立証している。鉄が豊富なコアは、鉄及び炭素が存在することのみを示す「EDS」スペクトルを生成した。格子縞は、「Pnma」対称性を有する準安定炭化鉄Fe₇C₃として指標付けすることができるであろう。反応器テーブルの底に硬い塊が見られた。この材料を「TEM」で調べると、これは、炭化鉄、グラファイト、及び基本的に純粋な鉄の混合物から成ることが示された。

従って、COの不均化反応は、COの除去に有効である。還元及び酸化反応の詳細な化学量論的説明を表3に示す。

【0053】

【表3】

表3. CO+Fe ₂ O ₃ 反応の化学量論 (単位: ミリモル)			
CO+Fe ₂ O ₃ 反応			
化学種	測定値	理論値	説明
Fe ₂ O ₃	0.344		TGで測定する時の7重量%の水を伴う59.0mgの「NANOCAAT (登録商標)」Fe ₂ O ₃
CO _{総量}	2.075		CO消費総量
CO ₂ _{総量}	1.551		CO ₂ 生成総量
CO=CO _{総量} -CO ₂ _{総量}	0.524		残留物中の炭素総量
CO ₂ 不均衡=C	0.524		式(9)による不均衡反応から生成されたCO ₂
CO _{2Fe2O3} =CO ₂ _{総量} -CO ₂ 不均衡	1.027	1.032	式(5)、(6)、及び(7)により生成されたCO ₂
O ₂ +Fe, C反応			
化学種	測定値	理論値	説明
O ₂ _{総量}	1.060		酸化反応での酸素消費総量
CO ₂	0.564		カーボンディポジットの酸化から生成されたCO ₂
C=CO ₂	0.564		残留物内の全炭素含量
O _{2Fe2O3} =O ₂ _{総量} -C	0.496	0.516	FeをFe ₂ O ₃ に酸化するのに用いられる酸素

【0054】

CO+Fe₂O₃反応において、消費CO総量(CO_{総量})と生成CO₂総量(CO₂_{総量})との間の差である0.524ミリモルは、式(9)によるカーボンディポジット及び炭化鉄の形成が原因とすることができる。これは、反応残留物の酸化により求められる0.564ミリモルと一致するので妥当である。Fe₂O₃の還元により生成されたCO₂(CO_{2Fe2O3})は、CO₂_{総量}とCO不均化反応から生成されたCO₂(CO₂不均衡)との間の差である。1.027ミリモルのCO₂は、式(8)によってFe₂O₃の初期量から計算した1.032ミリモルとよく一致する。更に、O₂+Fe、Fe₃C、及びCの酸化反応においても、Fe化学種を酸化してFe₂O₃にするのに消費されるO₂は、式(11)及び(12)から計算される必要なO₂とよく一致する。

消費されたCO総量(CO_{総量})である2.075ミリモルは、式(8)で消費されるCOの量(1.027ミリモル)の2倍よりも多い。余分のCO消費に関しては、50%がカーボンディポジット及び炭化物になり、他の50%はCOになった。従って、CO不均化反応のCO除去総量への寄与はかなりのものである。

【 0 0 5 5 】

これらの実験結果より、「NANO CAT (登録商標)」 Fe_2O_3 は、CO触媒でもあり、CO酸化剤でもある。触媒として、反応次数は、COが一次及び O_2 がゼロ次である。見かけの活性化エネルギーは、 14.5 kcal/mol である。粒径が小さいために、「NANO CAT (登録商標)」 Fe_2O_3 は、CO酸化に対する有効な触媒であり、反応速度は $19 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ である。 O_2 が存在しない時は、COを CO_2 に直接酸化するために、「NANO CAT (登録商標)」 Fe_2O_3 は、有効なCO酸化剤である。更に、直接酸化工程の間は、「NANO CAT (登録商標)」 Fe_2O_3 の還元形は、COの不均化反応に触媒作用を及ぼし、カーボンディポジット、炭化鉄、及びCOを生成する。COの不均化反応は、COの除去総量に大きく寄与する。

10

【 0 0 5 6 】

従って、3つの可能性のある反応、すなわち、酸化、触媒、又は不均化により、CO及びNOの量を減少させることができる。「NANO CAT (登録商標)」 Fe_2O_3 の予想される段階的な還元を図20に示す。式(5)、(6)、及び(7)によれば、この3つの反応で生成される CO_2 の割合は、1:2:6である。しかし、図20では、ほぼ1:7の比率で2つの段階のみを観察することができる。明らかに、反応(6)及び(7)は、あまり分離されていない。これは、 FeO が安定な化学種ではないという観察結果と一致する。

【 0 0 5 7 】

図21は、一酸化炭素及び一酸化窒素を二酸化炭素及び窒素にする反応の温度依存性を示す。図22~24は、酸化鉄ナノ粒子が、CO、NO、及びHeを含むガス流に及ぼす影響を示す。図22は、酸素がない場合の $2CO + 2NO \rightarrow 2CO_2 + N_2$ の反応におけるCO、NO、及び CO_2 の濃度を示す。図23は、反応が低濃度の酸素を用いて行われる場合のこれらの化学種の濃度を示し、図24は、反応が高濃度の酸素を用いて行われる場合の濃度を示す。流れの中に酸素が全くない場合は(図22に示す)、NO濃度の減少は、約120で開始される。酸素濃度を増大させることにより(図23)、NO濃度の減少は、約260に移動する。酸素レベルが高い場合は(図24)、NO濃度は、変化しないままである。これら全ての場合で、触媒はCO濃度を減少させるのに有効であるが、触媒の還元形は、CO及びNOを同時に除去するのに有効である。

20

【 0 0 5 8 】

部分還元ナノ粒子添加剤は、上述のように、任意の適切な方法を用いて部分還元ナノ粒子添加剤をタバコに分配するか、又はカット充填材タバコに組み込むことにより、タバコロッドの長さに沿って供給することができる。ナノ粒子は、粉末の形態で供給するか、又は分散剤の形態で溶液に溶かして供給することができる。好ましい方法では、乾燥粉末の形態の部分還元ナノ粒子添加剤をカット充填材タバコに散布する。更に、部分還元ナノ粒子添加剤は、溶液の形態で存在し、カット充填材タバコ上に散布することができる。代替的に、タバコは、部分還元ナノ粒子添加剤を含む溶液でコーティングすることができる。更に、部分還元ナノ粒子添加剤は、紙巻タバコ製造機械に供給される充填材タバコストックに加えることができ、紙巻タバコロッドの周りをタバコ巻紙で包む前にタバコロッドに加えることができる。

30

40

【 0 0 5 9 】

部分還元ナノ粒子添加剤は、好ましくは、紙巻タバコのタバコロッド部分、及び、任意的に紙巻タバコフィルタを通して分布させることになる。部分還元ナノ粒子添加剤をタバコロッド全体を通して供給することにより、紙巻タバコを通して、特に燃焼領域及び熱分解区域の両方において、一酸化炭素及び/又は一酸化窒素の量を減少させることができる。

部分還元ナノ粒子添加剤の量は、主流煙中の一酸化炭素及び/又は一酸化窒素の量が紙巻タバコの喫煙中に減少するように選択すべきである。好ましくは、部分還元ナノ粒子添加剤の量は、約数ミリグラム、例えば、 5 mg /紙巻タバコから約 100 mg /紙巻タバコまでになる。より好ましくは、部分還元ナノ粒子添加剤の量は、約 40 mg /紙巻タバ

50

コから約50mg/紙巻タバコまでになる。

【0060】

本発明の一実施形態は、タバコと、上述のように一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒として及び/又は一酸化窒素を窒素に変換する触媒として作用することができる少なくとも1つの部分還元ナノ粒子添加剤とを含むカット充填材組成物に関する。

カット充填材には、任意の適切なタバコ混合物を用いることができる。適切な種類のタバコ材料の例には、黄色種、薄葉タバコ、メリーランド又は東洋タバコ、希少又は特殊タバコ、及びその配合物が含まれる。タバコ材料は、タバコ葉片、容積増大又は膨張タバコのような加工タバコ材料、カットロール又はカット膨張茎のような加工タバコ茎、再生タバコ材料、又はその配合物の形態で供給することができる。タバコ材料はまた、タバコ代替物を含むことができる。

10

【0061】

紙巻タバコ製造では、タバコは、通常はカット充填材の形態、すなわち、幅が約1/10インチから約1/20インチまで、又は、更に1/40インチまでの範囲に裁断された断片又はストランドの形態で用いられる。ストランドの長さは、約0.25インチ~約3.0インチの間の範囲である。紙巻タバコは、当業技術で公知の1つ又はそれ以上の香料又は他の添加剤(例えば、焦がし添加剤、燃焼調整剤、着色剤、結合剤、その他)を更に含むことができる。

【0062】

本発明の別の実施形態は、タバコロッドを含む紙巻タバコに関し、タバコロッドは、上述のように、一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒として及び/又は一酸化窒素を窒素に変換する触媒として作用することができる少なくとも1つの部分還元ナノ粒子添加剤を有するカット充填材を含む。本発明の更に別の実施形態は、(i)一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒として及び/又は一酸化窒素を窒素に変換する触媒として作用することができる、ナノ粒子の形態の少なくとも1つの部分還元添加剤を形成するために、Fe₂O₃ナノ粒子を還元ガスで処理する段階、(ii)部分還元添加剤をカット充填材組成物に加える段階、(iii)タバコロッドを形成するために、部分還元添加剤を含むカット充填材組成物を紙巻タバコ製造機械に供給する段階、及び(iv)紙巻タバコを形成するためにタバコロッドの周りを巻紙で包む段階を含む紙巻タバコを作る方法に関する。

20

【0063】

紙巻タバコ製造のための技術は、当業技術で公知である。任意の従来式又は修正された紙巻タバコ製造技術を用いて、部分還元ナノ粒子添加剤を組み込むことができる。得られた紙巻タバコは、標準又は修正紙巻タバコ製造技術及び装置を用いて任意の公知の仕様に製造することができる。一般的に、本発明のカット充填材組成物は、任意的に他の紙巻タバコ添加剤と組み合わせられ、紙巻タバコ製造機械に供給されてタバコロッドを形成し、次にこれをタバコ巻紙に包み、任意的に先端にフィルタが付けられる。

30

【0064】

本発明の紙巻タバコの長さは、約50mm~約120mmである。一般的に、標準紙巻タバコは、約70mmの長さであり、「キングサイズ」は、約85mmの長さであり、「スーパーキングサイズ」は、約100mmの長さであり、「ロング」の長さは、通常、約120mmである。外周は、約15mm~約30mm、好ましくは約25mmである。充填密度は、一般的に、約100mg/cm³~約300mg/cm³、好ましくは、150mg/cm³~約275mg/cm³の範囲である。

40

【0065】

本発明の更に別の実施形態は、紙巻タバコに点火して煙を形成する段階と紙巻タバコを通してこの煙を吸い込む段階とを伴う上述の紙巻タバコを喫煙する方法に関し、紙巻タバコを喫煙する間に、部分還元ナノ粒子添加剤は、一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒及び/又は一酸化窒素を窒素に変換する触媒として作用する。

紙巻タバコを「喫煙する」とは、吸い込むことができる煙を形成するために紙巻タバコを加熱又は燃焼させることを意味する。一般的に、紙巻タバコの喫煙は、紙巻タバコの一

50

端に点火する段階と、そこに含有されるタバコが燃焼反応を行う間に紙巻タバコの吸い口端を通して紙巻タバコの煙を吸い込む段階とを伴う。しかし、紙巻タバコはまた、他の手段によって喫煙することができる。例えば、紙巻タバコは、例えば本出願人に譲渡された米国特許第6,053,176号、第5,934,289号、第5,591,368号、又は第5,322,075号に説明されているように、紙巻タバコを加熱する及び/又は電気加熱手段を用いて加熱することにより喫煙することができる。

【0066】

好ましい実施形態を参照して本発明を説明したが、当業者には明らかなように、変形及び変更の助けを借りることもできることは理解されるものとする。このような変形及び変更は、特許請求の範囲によって規定される本発明の視野及び範囲内であると考えられるものとする。

10

上述の参考文献の全ては、あたかも個々のそれぞれの参考文献が本明細書においてその全内容が引用により組み込まれると具体的かつ個々に示されたかのように、それと同じ程度に本明細書においてその全内容が引用により組み込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】一酸化炭素を二酸化炭素にする酸化反応に対する「ギブス自由エネルギー」及びエンタルピーの温度依存性を示す図である。

【図2】一酸化炭素を形成する炭素による二酸化炭素の一酸化炭素への百分率変換の温度依存性を示す図である。

20

【図3】平均粒径が3nmである Fe_2O_3 ナノ粒子（米国ペンシルベニア州キングオブブルージア所在の「MACH I」インコーポレーテッド製の「NANOCAT（登録商標）超微粉酸化鉄（SFI O）」）と、平均粒径が約5 μm である Fe_2O_3 粉末（アルドリッチ・ケミカル・カンパニー製）との間の触媒作用の比較を示す図である。

【図4A】紙巻タバコの熱分解領域（ Fe_2O_3 ナノ粒子が触媒として作用する部位）及び燃焼区域（ Fe_2O_3 ナノ粒子が酸化剤として作用する部位）を示す図である。

【図4B】紙巻タバコの熱分解領域（ Fe_2O_3 ナノ粒子が触媒として作用する部位）及び燃焼区域（ Fe_2O_3 ナノ粒子が酸化剤として作用する部位）を示す図である。

【図5】石英流管反応器を示す概略図である。

【図6】一酸化炭素を酸素で酸化して二酸化炭素を生成するための触媒として Fe_2O_3 ナノ粒子を用いる場合の一酸化炭素、二酸化炭素、及び酸素の生成に対する温度依存性を示す図である。

30

【図7】 Fe_2O_3 と一酸化炭素で二酸化炭素及び FeO を生成する反応の酸化剤として Fe_2O_3 ナノ粒子を用いる場合の一酸化炭素、二酸化炭素、及び酸素の相対生成量を示す図である。

【図8A】触媒として Fe_2O_3 を用いた場合の一酸化炭素及び二酸化炭素の反応次数を示す図である。

【図8B】触媒として Fe_2O_3 を用いた場合の一酸化炭素及び二酸化炭素の反応次数を示す図である。

【図9】 Fe_2O_3 ナノ粒子を反応の触媒として用いて一酸化炭素及び酸素で二酸化炭素を生成する反応に対する活性化エネルギー及び指数前係数の測定値を示す図である。

40

【図10】流量が各々300ミリリットル/分及び900ミリリットル/分での一酸化炭素の変換率の温度依存性を示す図である。

【図11】曲線1が3% H_2O に対する条件を表し、曲線2が H_2O のない条件を表す水の汚染及び非活性化研究を示す図である。

【図12】一酸化炭素を酸素で酸化して二酸化炭素を生成する触媒としての CuO 及び Fe_2O_3 ナノ粒子の変換率に対する温度依存性を示す図である。

【図13】異なるナノ粒子触媒を評価する際に紙巻タバコを模擬するための流管反応器を示す図である。

【図14】触媒が存在しない場合の一酸化炭素及び二酸化炭素の生成の相対量を示す図で

50

ある。

【図15】触媒が存在する場合の一酸化炭素及び二酸化炭素の生成の相対量を示す図である。

【図16】デジタル流量計及びマルチガス分析装置を備えた流管反応器システムを示す図である。

【図17】CO₂の生成及びCOの消費を示す図である。

【図18】COの消費及びCO₂の生成、及び、破線で表されたCO消費とCO₂生成との間の差を示す図である。

【図19】O₂の純損失及びCO₂の生成、及び、酸素の量と二酸化炭素の量との間の差を示す図である。

【図20】「NANOCAT（登録商標）」Fe₂O₃の予想される段階的還元を示す図である。

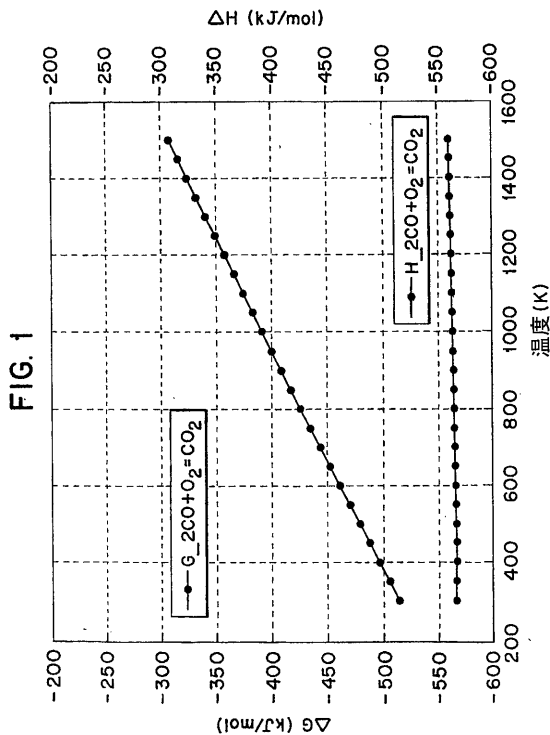
【図21】一酸化炭素及び一酸化窒素の二酸化炭素及び窒素への変換を示す図である。

【図22】酸素がない場合の2CO + 2NO → 2CO₂ + N₂反応のCO、NO、及びCO₂の濃度を示す図である。

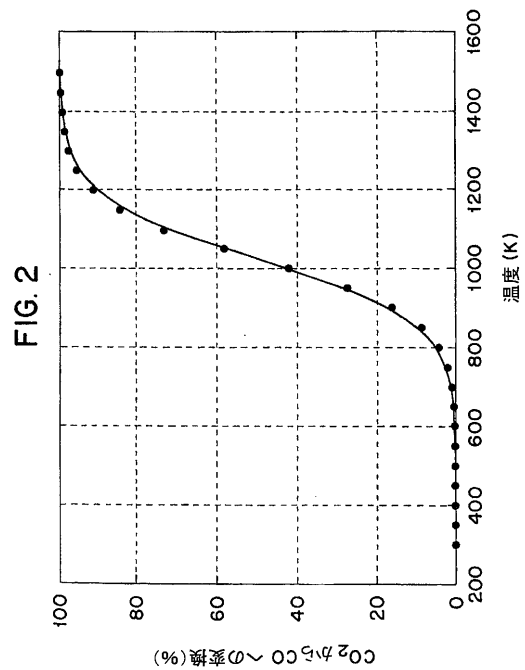
【図23】低濃度の酸素の下で行った2CO + 2NO → 2CO₂ + N₂反応のCO、NO、及びCO₂の濃度を示す図である。

【図24】高濃度の酸素の下で行った2CO + 2NO → 2CO₂ + N₂反応のCO、NO、及びCO₂の濃度を示す図である。

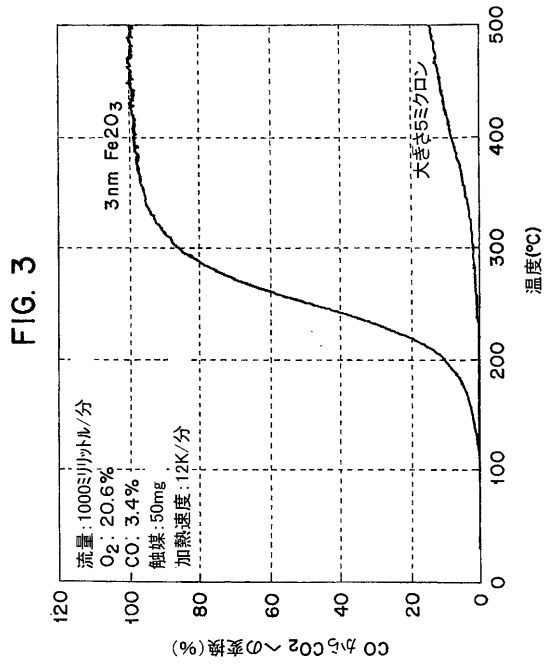
【図1】



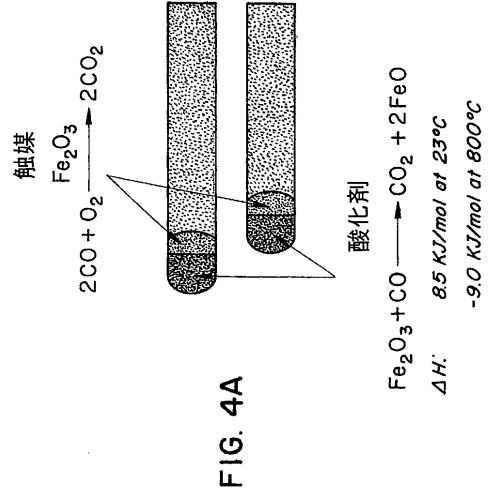
【図2】



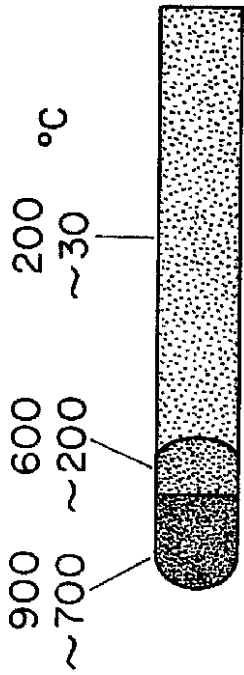
【 図 3 】



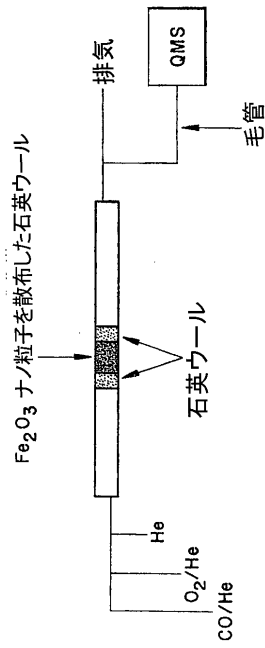
【 図 4 A 】



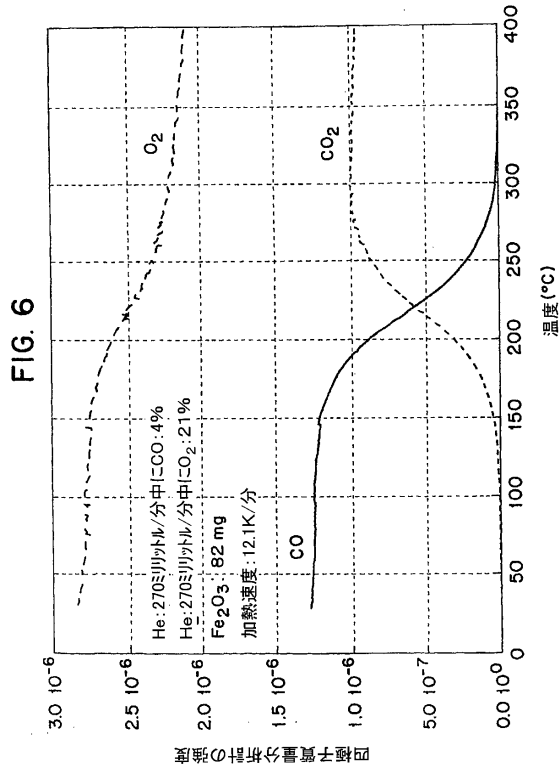
【 図 4 B 】



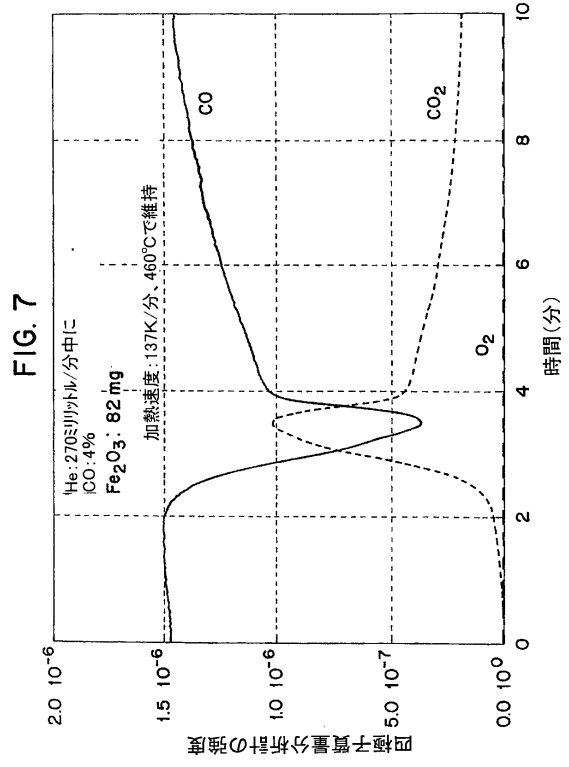
【 図 5 】



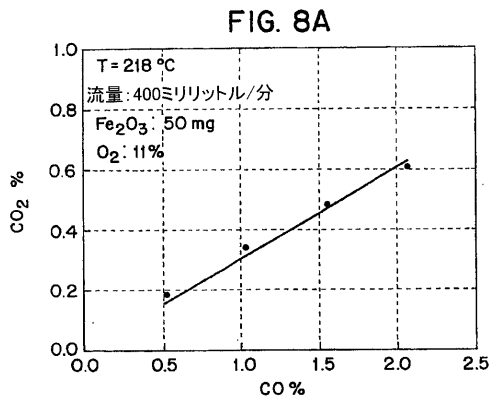
【 図 6 】



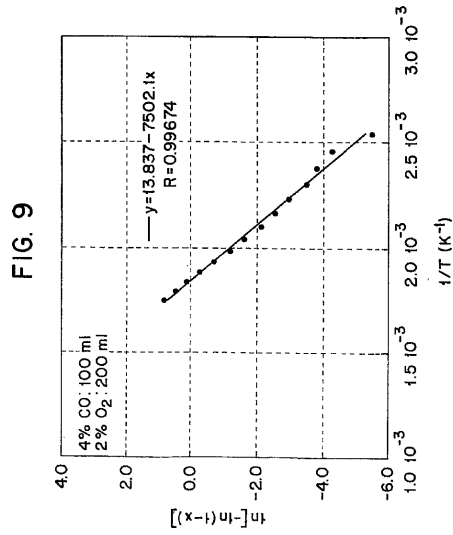
【 図 7 】



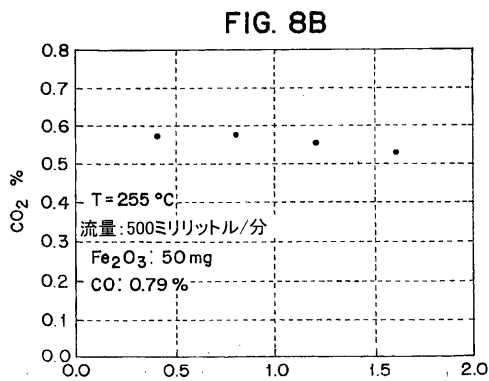
【 図 8 A 】



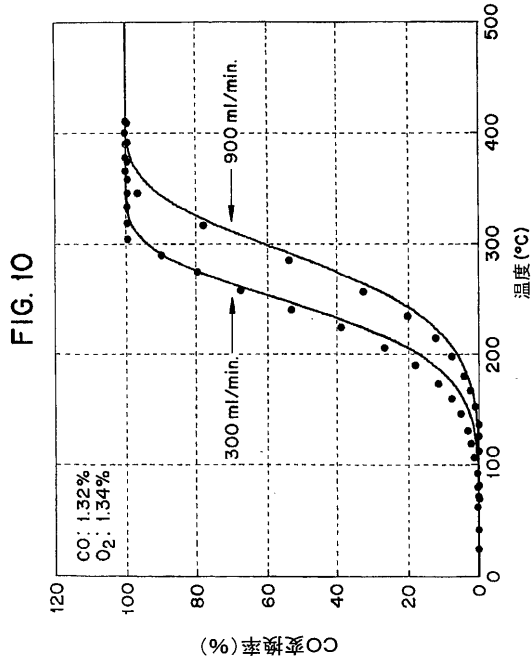
【 図 9 】



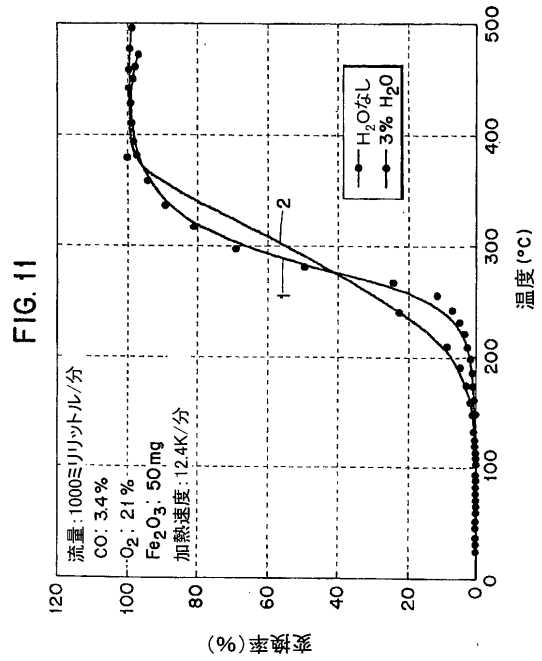
【 図 8 B 】



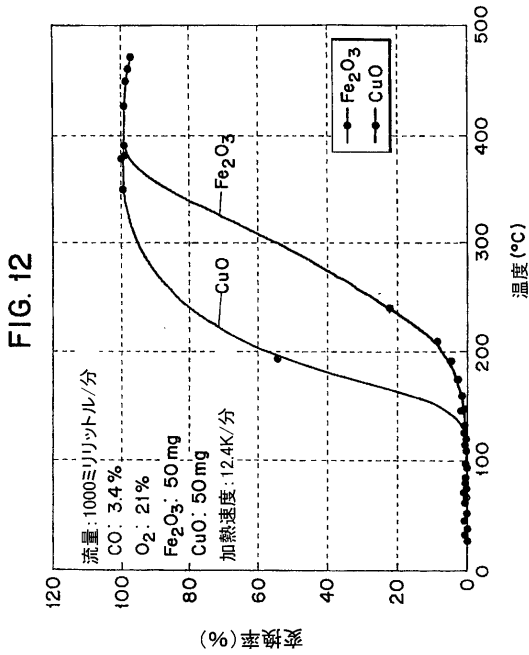
【 図 1 0 】



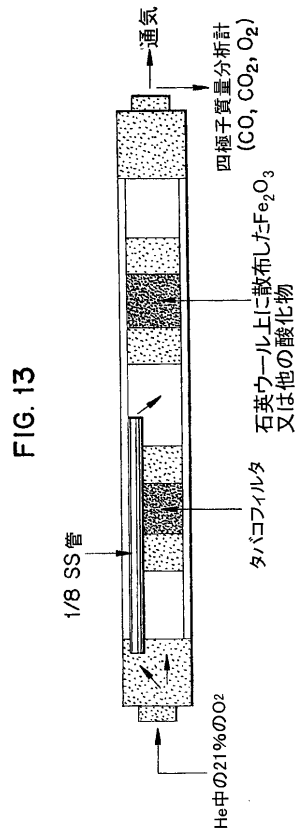
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】

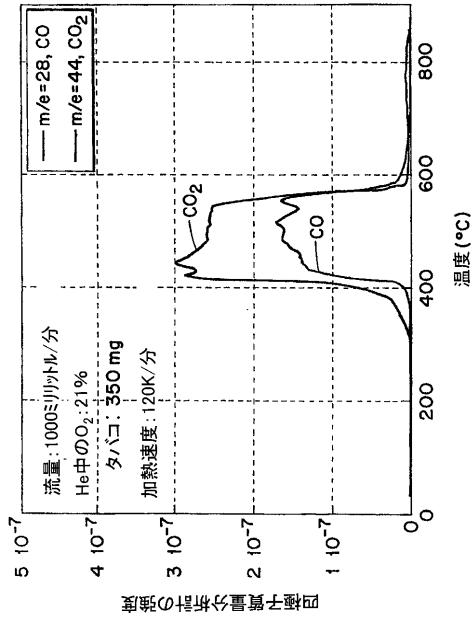


【 図 1 3 】



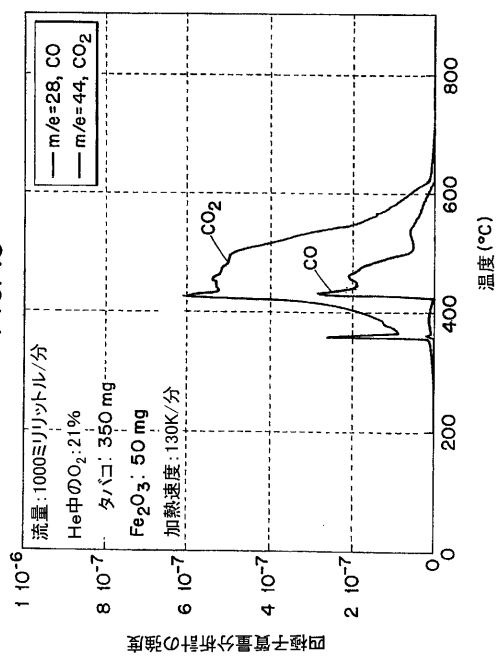
【 図 1 4 】

FIG. 14



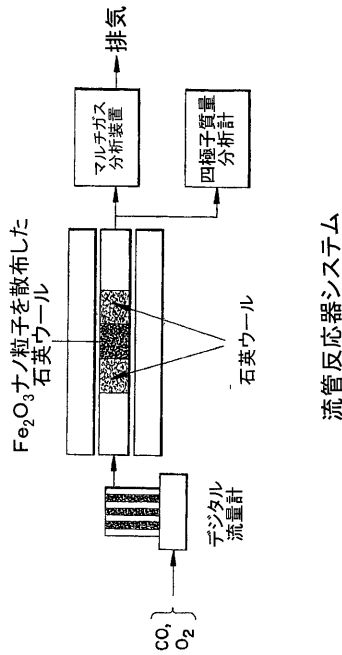
【 図 1 5 】

FIG. 15



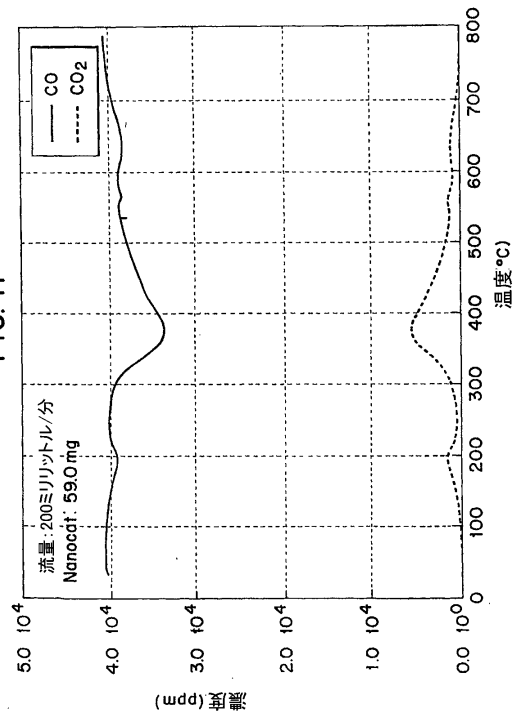
【 図 1 6 】

FIG. 16

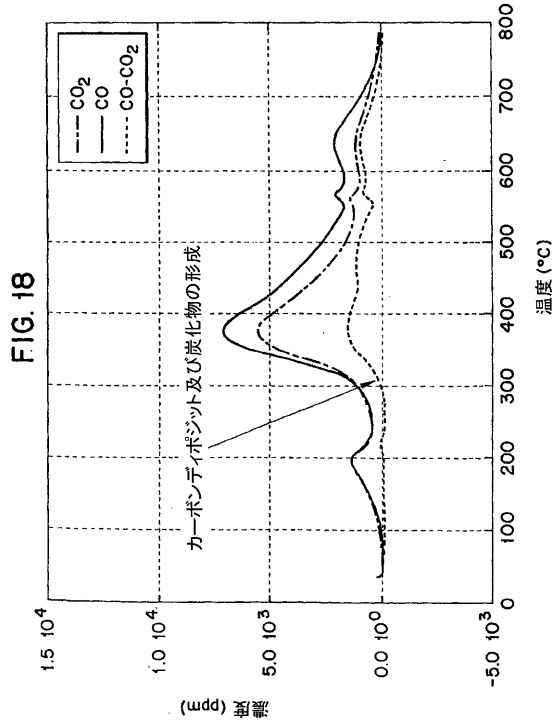


【 図 1 7 】

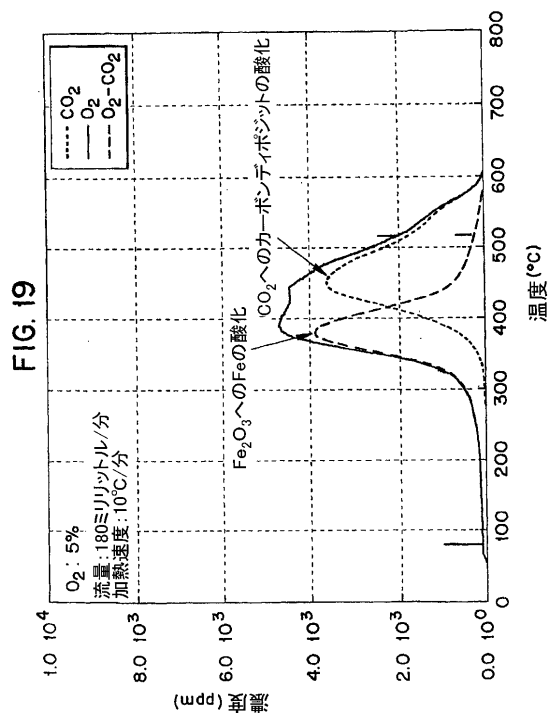
FIG. 17



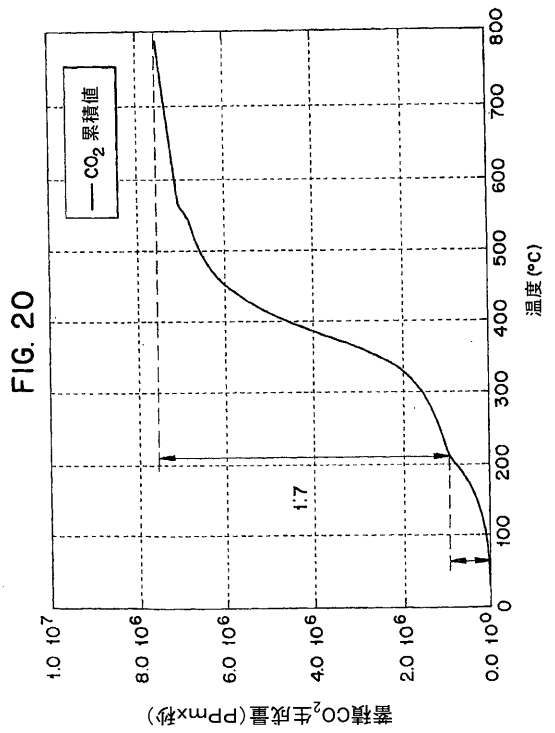
【 図 18 】



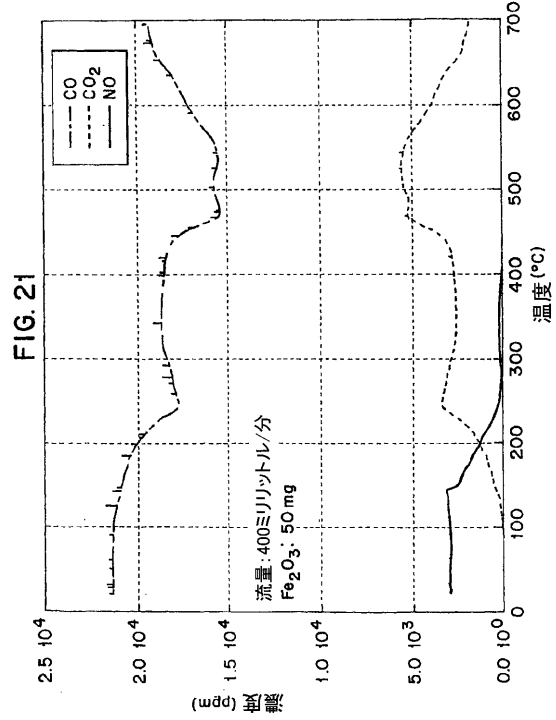
【 図 19 】



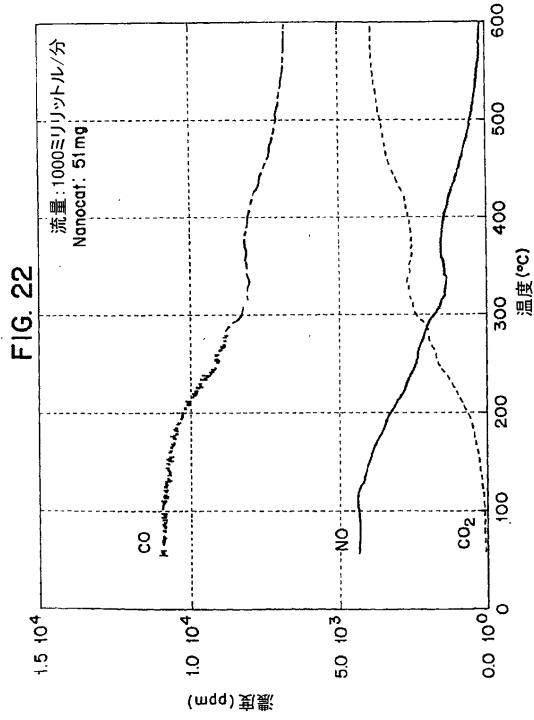
【 図 20 】



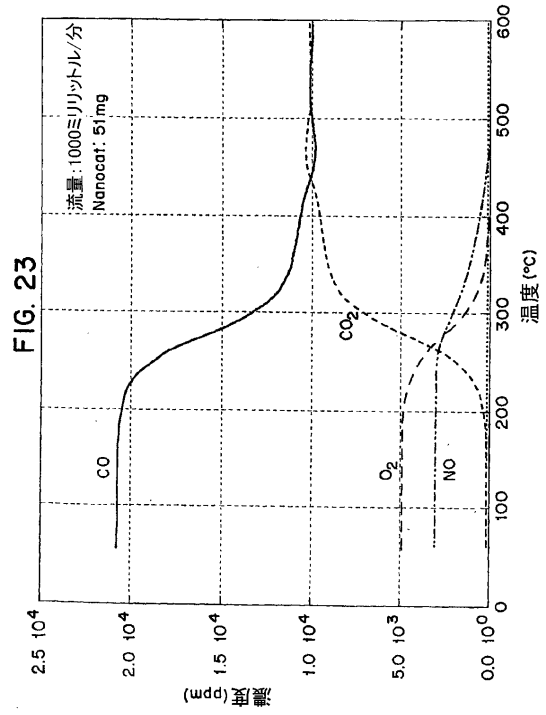
【 図 21 】



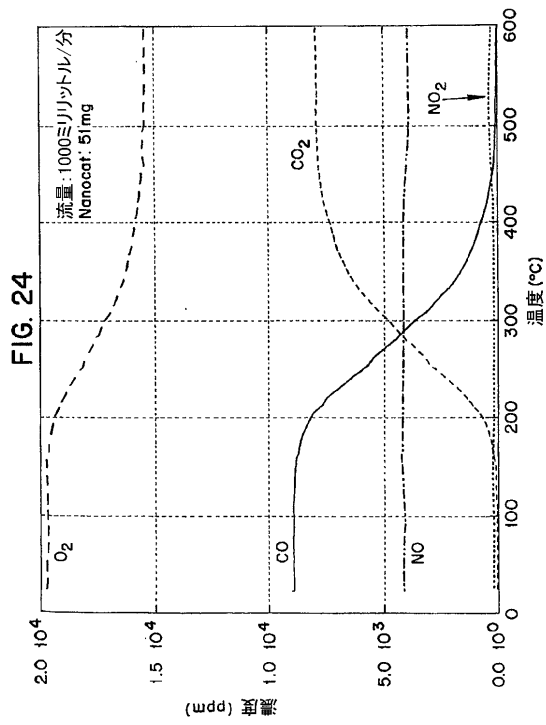
【 図 2 2 】



【 図 2 3 】



【 図 2 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 リ ピン

アメリカ合衆国 バージニア州 23832 チェスターフィールド ヴァーディクト コート
6267

(72)発明者 ラスーリ フィルーズ

アメリカ合衆国 バージニア州 23113 ミドロシアン ギルデンボロー コート 1807

(72)発明者 ハジャリゴル モハンマド

アメリカ合衆国 バージニア州 23113 ミドロシアン スピナッカー コーヴ ロード 5
828

審査官 井上 茂夫

(56)参考文献 特開平01-228557(JP,A)

特開昭54-110400(JP,A)

国際公開第96/014165(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A24D 1/00

A24B 15/18

A24B 15/42

B01J 23/745