



(19) **UA** (11) **82 063** (13) **C2**  
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 20041008149, 07.04.2003

(24) Дата начала действия патента: 11.03.2008

(30) Приоритет: 12.04.2002 US 60/371,729

(46) Дата публикации: 11.03.2008<sub>A24B</sub> 15/00

20070101CFI20070115RHUA A24D 1/00

20070101CLI20071101BHUA B01J 23/76

20070101CLI20071101BHUA

(86) Заявка PCT:

PCT/US03/10646, 20030407

(72) Изобретатель:

Ли Пинь, US,

Расули Фироз, US,

Хаджалигол Мохаммад, US

(73) Патентовладелец:

ФИЛИП MORRIS ПРОДАКТС С.А., СН

(54) КОМПОЗИЦИЯ РЕЗАНОГО ТАБАКА, СИГАРЕТА С НИМ И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СИГАРЕТЫ

(57) Реферат:

Композиции резаного табака, сигареты, способы изготовления сигарет и способы курения сигарет, которые включают применение частично восстановленных нанодисперсных примесей, которые способны действовать как катализаторы для конверсии монооксида углерода в диоксид углерода и/или оксида азота в азот. Композиции, изделия и способы по этим изобретением могут быть применены для уменьшения количества монооксида углерода и/или оксида азота в главной струе дыма. Частично восстановленная примесь

может быть получена путем частичного восстановления  $Fe_2O_3$  с образованием смеси, которая содержит разные восстановленные формы, например,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$  и/или  $Fe$ , вместе с невосстановленным  $Fe_2O_3$ .

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2008, N 05, 11.03.2008. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

U A 8 2 0 6 3 C 2

U A 8 2 0 6 3 C 2



(19) **UA** (11) **82 063** (13) **C2**  
 (51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF  
 UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL  
 PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 20041008149, 07.04.2003

(24) Effective date for property rights: 11.03.2008

(30) Priority: 12.04.2002 US 60/371,729

(46) Publication date: 11.03.2008<sub>A24B</sub> 15/00

20070101CFI20070115RHUA A24D 1/00

20070101CLI20071101BHUA B01J 23/76

20070101CLI20071101BHUA

(86) PCT application:

PCT/US03/10646, 20030407

(72) Inventor:

Li Ping, US,  
 Rasouli Firooz, US,  
 Hajaligol Mohammad, US

(73) Proprietor:

PHILIP MORRIS PRODUCTS S.A., CH

(54) **COMPOSITION OF CUT TOBACCO, CIGARETTE AND METHOD FOR MAKING CIGARETTE**

(57) Abstract:

Cut filler compositions, cigarettes, methods for making cigarettes and methods for smoking cigarettes which involve the use of partially reduced nanoparticle additives capable of acting as an oxidant for the conversion of carbon monoxide to carbon dioxide and/or as a catalyst for the conversion of carbon monoxide to carbon dioxide are provided. The compositions, articles and methods of the invention can be used to reduce the amount of carbon monoxide and/or

nitric oxide present in mainstream smoke. The partially reduced additive can be formed by partially reducing  $Fe_2O_3$ , to produce a mixture of various reduced forms such as  $Fe_3O_4$ , FeO and/or Fe, along with unreduced  $Fe_2O_3$ .

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2008, N 05, 11.03.2008. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 8 2 0 6 3 C 2

U A 8 2 0 6 3 C 2



(19) **UA** (11) **82 063** (13) **C2**  
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:  
20041008149, 07.04.2003

(24) Дата набуття чинності: 11.03.2008

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 12.04.2002 US 60/371,729

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 11.03.2008<sub>A24B</sub> 15/00  
20070101CFI20070115RHUA A24D 1/00  
20070101CLI20071101BHUA B01J 23/76  
20070101CLI20071101BHUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:  
PCT/US03/10646, 20030407

(72) Винахідник(и):  
Лі Пінъ, US,  
Расулї Фїроз, US,  
Хаджалїгол Мохаммад, US

(73) Власник(и):  
ФІЛІП МОРРІС ПРОДАКТС С.А., СН

(54) КОМПОЗИЦІЯ РІЗАНОГО ТЮТЮНУ, СИГАРЕТА З НИМ ТА СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ СИГАРЕТИ

(57) Реферат:

Композиції різаного тютюну, сигарети, способи виготовлення сигарет та способи куріння сигарет, які включають застосування частково відновлених нанодисперсних домішок, що здатні діяти як каталізатори для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або оксиду азоту в азот. Композиції, вироби та способи за цим винаходом

можуть бути застосовані для зменшення кількості монооксиду вуглецю та/або оксиду азоту в головному струмені диму. Частково відновлена домішка може бути одержана шляхом часткового відновлення Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з утворенням суміші, яка містить різні відновлені форми, наприклад, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO та/або Fe, разом з невідновленим Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

U A 8 2 0 6 3 C 2

U A 8 2 0 6 3 C 2

## Опис винаходу

Цей винахід стосується в цілому зменшення кількості монооксиду вуглецю та/або оксиду азоту в головному струмені диму сигарети під час куріння. Більш конкретно, цей винахід стосується композицій скришеного тютюну, сигарет, способів виготовлення сигарет та способів куріння сигарет, які включають застосування частково відновлених нанодисперсних (у формі наночастинок) домішок, що діють як каталізатори для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатори для конверсії оксиду азоту в азот.

Запропоновано різноманітні способи зменшення кількості монооксиду вуглецю та/або оксиду азоту в головному струмені диму сигарети під час куріння. [Наприклад, у британському патенті №863,287] описано способи оброблення тютюну перед виготовленням тютюнових виробів, які забезпечують видалення або модифікування продуктів неповного згорання під час куріння тютюнового виробу. Сповідчається, що згадана мета досягається шляхом додання до тютюну оксиду кальцію або речовини-попередника оксиду кальцію. Як домішка до тютюну згадується також оксид заліза.

Сигарети, які містять поглиначі, як правило, у фільтрувальному мундштуку, призначені для фізичного поглинання частини монооксиду вуглецю, проте такі способи, як правило, недостатньо ефективні. Фільтр для сигарети, призначений для видалення побічних продуктів, що утворюються під час куріння, описано в перевиданому [патенті США №RE 31,700], згідно з яким фільтр для сигарети містить сухі та активовані зелені водорості, факультативно в комбінації з пористим неорганічним поглиначем, наприклад, оксидом заліза. Інші фільтрувальні матеріали та фільтри для видалення газоподібних побічних продуктів, наприклад, ціаніду водню та сульфїду водню, описано [в патенті Великобританії №973,854]. Ці фільтрувальні матеріали та фільтри містять поглинальні гранули матеріалу, що адсорбує газ, імпрегаовані тонкоподрібненими оксидами заліза та цинку. Іншим прикладом є описана [в патенті США №4,193,412] домішка до тютюнових виробів для куріння та їхніх фільтрувальних елементів, яка містить однорідну суміш щонайменше двох тонкодисперсних оксидів або гідроксидів металів. Сповідчається, що така домішка має синергічно підвищену поглинальну здатність щодо токсичних речовин тютюнового диму. [У патенті Великобританії №685,822] описано фільтрувальний засіб, який, як сповіщається, окиснює монооксид вуглецю в тютюновому димі до вуглекислого газу. Цей фільтрувальний засіб містить, наприклад, діоксид марганцю та оксид міді (II), а також гашене вапно. Сповідчається, що додання оксиду заліза (III) у незначних кількостях підвищує ефективність цього продукту.

Додання окиснювального реагенту або каталізатора до фільтра описано як загальний спосіб зниження концентрації монооксиду вуглецю, що надходить в організм курця. До вад такого способу, характерних для застосування звичайних каталізаторів, належать значні кількості окиснювача, які часто треба вводити у фільтр для досягнення значного зменшення кількості монооксиду вуглецю. Крім того, якщо врахувати низьку ефективність гетерогенної реакції, потрібна кількість окиснювача має бути навіть ще більшою. Наприклад, [у патенті США №4,317,460] описано каталізатори на носіях для застосування у фільтрах для продуктів куріння з метою низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю. До таких каталізаторів належать суміші олова або сполук олова, наприклад, з іншими каталітичними матеріалами, на мікропористому носії. Інший фільтр для тютюнових виробів описано [в патенті Швейцарії №609,217], де фільтр містить тетрапіроловий пігмент, що містить комплекс заліза (наприклад, гемоглобін або хлоркруорин), а також факультативно метал або сіль чи оксид металу, здатні зв'язувати монооксид вуглецю або перетворювати його в діоксид вуглецю. Іншим прикладом є [патент Великобританії №1,104,993], що стосується фільтра для тютюнового диму, виготовленого з гранул сорбенту та термопластичної смоли. Матеріалом для гранул сорбенту, яким віддається перевага, є активоване вугілля, проте сповіщається, що замість цього матеріалу або в комбінації з ним можуть бути застосовані оксиди металів, наприклад, оксид заліза. Проте такі каталізатори мають вади, які полягають у тому, що за нормальних умов куріння каталізатори швидко зазнають деактивації, наприклад, під впливом різноманітних побічних продуктів, що утворюються при курінні, та/або тепла. Крім того, внаслідок такої локалізованої каталітичної дії такі фільтри під час куріння часто нагріваються до неприйнятних температур.

Каталізатори для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю описано, наприклад, [у патенті США №4,956,330 та №5,258,330]. Каталітичну композицію для окиснювальної реакції між монооксидом вуглецю та киснем з утворенням діоксиду вуглецю описано, наприклад, [у патенті США №4,956,330]. Крім того, [у патенті США №5,050,621] розкрито виріб для куріння, який має каталітичний елемент, що містить матеріал для окиснення монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю. Цим каталітичним матеріалом може бути бксид міді та/або діоксид марганцю. Спосіб виготовлення цього каталізатора описано [в патенті Великобританії №1,315,374]. Нарешті, [в патенті США №5,258,340] описано каталізатор для окиснення монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю на основі суміші оксидів перехідних металів. Вказано, що цей каталізатор є корисним для введення у виробу для куріння.

Оксиди металів, наприклад, оксид заліза, вводять у сигарети для різних цілей. Наприклад, [у заявці WO 87/06104] описано додавання незначних кількостей оксиду цинку або оксиду заліза (III) до тютюну з метою послаблення або виключення утворення певних побічних продуктів, наприклад, сполук, що містять азот та вуглець, а також видалення несвіжого "післясмаку", пов'язаного з сигаретами. Оксид заліза застосовується у формі дрібних частинок, так що в умовах згорання згаданий оксид заліза (III) або оксид цинку, присутній у дуже малих кількостях у формі дрібних частинок, відновлюється до заліза. Вказано, що це залізо спричиняє дисоціацію водяної пари на водень та кисень та викликає переважне згорання азоту за участю водню, а не кисню та вуглецю, причому переважно утворюється аміак, а не сполуки азоту з вуглецем.

Іншим прикладом є [патент США №3,807,416], де описано матеріал для куріння, який містить відновлений тютюн та порошкоподібний оксид цинку. Далі, [патент США №3,720,214] стосується композиції для виробів для куріння, яка містить тютюн та каталітичний засіб, що складається, головним чином, з тонкоподрібненого оксиду цинку. Вказано, що ця композиція забезпечує зменшення кількості поліциклічних ароматичних сполук під час куріння. Інший спосіб зниження концентрації монооксиду вуглецю розкрито [в патенті WO 00/40104], де описано комбінацію тютюну з лесом та факультативно з оксидами заліза як домішками. Вказано, що оксидні компоненти складових частин лесу, а також домішки оксидів заліза спричиняють зниження концентрації монооксиду вуглецю.

Крім того, введення оксиду заліза в тютюнові вироби запропоновано також для різноманітних інших цілей. Наприклад, оксид заліза у формі дрібних частинок описано як сипкий неорганічний наповнювач [дивись, наприклад, патенти США №4,197,861; 4,195,645 та 3,931,824], як барвник [дивись, наприклад, патент США №4,119,104] та у порошковій формі як регулятор горіння [дивись, наприклад, патент США №4,109,663]. Крім того, кілька патентів описують оброблення фільтрувальних матеріалів порошкоподібним оксидом заліза з метою покращення смаку, кольору та/або зовнішнього вигляду [дивись, наприклад, патенти США №6,095,152; 5,598,868; 5,129,408; 5,105,836 та 5,101,839]. [У патенті Кітая №1312038] описано сигарету, яка містить залізо та оксиди заліза (в тому числі FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та ферит) як домішки для послаблення подразнюючого та ненормального запаху диму та зменшення кількості певних компонентів диму. Проте попередні спроби виготовлення сигарет, що містять оксиди металів, наприклад, FeO або Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не забезпечували ефективного зниження вмісту монооксиду вуглецю в головному струмені диму.

Незважаючи на відомі на цей час розробки, існує інтерес до вдосконалених та більш ефективних способів та композицій, спрямованих на зменшення кількості монооксиду вуглецю та/або оксиду азоту в головному струмені диму сигарети під час куріння.

Такі способи та композиції, яким віддається перевага, не повинні включати етапів виготовлення та/або переробки, які вимагають значних витрат коштів або часу. Більша перевага віддається способам та композиціям, які забезпечують каталіз або окиснення монооксиду вуглецю та/або оксиду азоту під час куріння не тільки у фільтрувальному мундштуку сигарети, але й по всій довжині сигарети.

Цей винахід стосується композицій скришеного тютюну, сигарет, способів виготовлення сигарет та способів куріння сигарет, які включають застосування частково відновлених нанодисперсних домішок, що діють як окиснювачі для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатори для конверсії оксиду азоту в азот.

В одному з варіантів здійснення винахід стосується композиції скришеного тютюну, яка містить тютюн та щонайменше одну частково відновлену домішку, здатну діяти як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатор для конверсії оксиду азоту в азот. Ця частково відновлена домішка має форму наночастинок.

За іншим аспектом, винахід стосується сигарети, яка включає в себе тютюновий пруток, який включає в себе композицію скришеного тютюну, яка містить тютюн та щонайменше одну частково відновлену домішку, здатну діяти як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатор для конверсії оксиду азоту в азот. Ця частково відновлена домішка має форму наночастинок. За варіантом, якому віддається перевага, сигарета містить від приблизно 5мг згаданої частково відновленої домішки на одну сигарету до приблизно 100мг згаданої частково відновленої домішки на одну сигарету, або сигарета може містити за варіантом, якому віддається перевага, від приблизно 40мг згаданої частково відновленої домішки на одну сигарету до приблизно 50мг згаданої частково відновленої домішки на одну сигарету.

В іншому варіанті здійснення винахід стосується способу виготовлення сигарети, який включає:

(i) оброблення наночастинок Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відновлювальним газом для одержання щонайменше однієї частково відновленої домішки, здатної діяти як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатор для конверсії оксиду азоту в азот, причому ця частково відновлена домішка має форму наночастинок;

(ii) додання згаданої частково відновленої домішки до композиції скришеного тютюну;

(iii) подавання згаданої композиції скришеного тютюну, яка містить частково відновлену домішку, в машину для виготовлення сигарет для одержання тютюнового прутка; і

(iv) створення паперової обгортки навкруги тютюнового прутка для одержання сигарети.

За ще одним варіантом здійснення, винахід стосується способу куріння сигарети, який включає запалювання сигарети для одержання диму та просмокування диму через сигарету, причому сигарета включає в себе тютюновий пруток, який включає в себе композицію скришеного тютюну, яка містить тютюн та щонайменше одну частково відновлену домішку, здатну діяти як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатор для конверсії оксиду азоту в азот. Ця частково відновлена домішка має форму наночастинок.

За варіантом, якому віддається перевага, згадана частково відновлена домішка, що застосовується у різних аспектах здійснення винаходу, здатна діяти і як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю, і як каталізатор для конверсії оксиду азоту в азот. Цю частково відновлену домішку можна одержувати шляхом часткового відновлення сполуки, вибраної з групи, до якої входять оксиди металів, леговані оксиди металів та суміші цих сполук. Наприклад, частково відновлювана сполука може бути вибрана з групи, до якої входять Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легований цирконієм, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легований паладієм, та суміші цих сполук. Перевага віддається частково відновленій домішці, яка містить наночастинки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оброблені відновлювальним газом для одержання частково відновленої домішки. В такому разі Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може бути додатково відновлений in situ під час куріння скришеного тютюну або сигарети з утворенням щонайменше однієї відновленої сполуки, вибраної з групи, до якої входять Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO та Fe.

За одним з варіантів здійснення винаходу, частково відновлена нанодисперсна домішка присутня в кількості, яка забезпечує конверсію щонайменше 50% монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або 50% оксиду азоту в азот, або в кількості, яка забезпечує конверсію щонайменше 80% монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або щонайменше 80% оксиду азоту в азот.

За варіантом, якому віддається перевага, частково відновлена нанодисперсна домішка має середній розмір частинок менше за приблизно 500нм, за варіантом, якому віддається перевага, менше за приблизно 100нм, ще за варіантом, якому віддається більша перевага, менше за приблизно 50нм, за варіантом, якому віддається найбільша перевага, менше за приблизно 5нм. За варіантом, якому віддається перевага, частково відновлена нанодисперсна домішка має питому площу поверхні від приблизно 20м<sup>2</sup>/г до приблизно 400м<sup>2</sup>/г, або за варіантом, якому віддається більша перевага, від приблизно 200м<sup>2</sup>/г до приблизно 300м<sup>2</sup>/г.

Короткий опис фігур

На Фіг.1 показано температурну залежність вільної енергії Гіббса (G) та ентальпії (H) для реакції окиснення монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю.

На Фіг.2 показано температурну залежність конверсії діоксиду вуглецю (у процентах) під впливом вуглецю з утворенням монооксиду вуглецю.

На Фіг.3 зіставлено каталітичну активність наночастинок Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (продукт NANOCAT® Superfine Iron Oxide (SFIO) фірми MACH I, Inc. King of Prussia, PA), що мають середній розмір частинок приблизно 3нм, та порошку Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (продукт фірми Aldrich Chem. Co.) із середнім розміром частинок приблизно 5мкм.

На Фіг.4А та Фіг.4В показано зону піролізу (де нанодисперсний Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> діє як каталізатор) та зону згоряння (де нанодисперсний Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> діє як окиснювач) у сигареті.

На Фіг.5 схематично показано кварцовий трубчастий проточний реактор.

На Фіг.6 зображено температурну залежність утворення монооксиду вуглецю, діоксиду вуглецю та кисню при застосуванні нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як каталізатора для окиснення монооксиду вуглецю киснем з утворенням діоксиду вуглецю.

На Фіг.7 зображено відносне утворення монооксиду вуглецю, діоксиду вуглецю та кисню при застосуванні нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як окиснювача для реакції Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з монооксидом вуглецю з утворенням діоксиду вуглецю та FeO.

На Фіг.8А та Фіг.8В показано порядки реакцій монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю у присутності Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як каталізатора.

На Фіг.9 зображено значення енергії активації та передекспоненціального множника для реакції монооксиду вуглецю з киснем з утворенням діоксиду вуглецю при застосуванні нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як каталізатора цієї реакції.

На Фіг.10 зображено температурну залежність ступеня конверсії монооксиду вуглецю при швидкості потоку 300мл/хв та 900мл/хв відповідно.

На Фіг.11 зображено результати дослідження забруднення та деактивації у присутності води, причому крива 1 ілюструє випадок присутності 3% що, а крива 2 - випадок відсутності H<sub>2</sub>O.

На Фіг.12 зображено температурні залежності ступеню конверсії при застосуванні нанодисперсних CuO та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю киснем з утворенням діоксиду вуглецю.

На Фіг.13 показано трубчастий проточний реактор для моделювання сигарети з метою оцінки різноманітних нанодисперсних каталізаторів.

На Фіг.14 показано відносні кількості монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю, які утворюються у відсутності каталізатора.

На Фіг.15 показано відносні кількості монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю, які утворюються у присутності каталізатора.

На Фіг.16 показано систему трубчастого проточного реактора з цифровим витратоміром та багатофункційним газоаналізатором.

На Фіг.17 зображено утворення CO<sub>2</sub> та витрачання CO.

На Фіг.18 зображено витрачання CO та утворення CO<sub>2</sub>, а також різницю між витрачанням CO та утворенням CO<sub>2</sub>, показану пунктирною лінією.

На Фіг.19 показано чисту витрату O<sub>2</sub> та утворення CO<sub>2</sub>, а також різницю між кількостями кисню та діоксиду вуглецю.

На Фіг.20 показано очікуване ступінчасте відновлення Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у формі продукту NANOCAT®.

На Фіг.21 показано конверсію монооксиду вуглецю та оксиду азоту в діоксид вуглецю та азот.

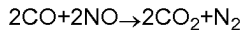
На Фіг.22 показано концентрації CO, NO та CO<sub>2</sub> при протіканні реакції 2CO+2NO→2CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> у відсутності кисню.

На Фіг.23 показано концентрації CO, NO та CO<sub>2</sub> при протіканні реакції 2CO+2NO→2CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> у присутності низької концентрації кисню.

На Фіг.24 показано концентрації CO, NO та CO<sub>2</sub> при протіканні реакції 2CO+2NO→2CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> у присутності високої концентрації кисню.

Цей винахід уможливорює зменшення кількості монооксиду вуглецю та/або оксиду азоту в головному струмені диму і, тим самим, зменшення кількості монооксиду вуглецю та/або оксиду азоту, яка досягає організму курця або вивільнюється у складі вторинного диму. Зокрема, цей винахід пропонує композиції скришеного тютюну, сигарети, способи виготовлення сигарет та способи куріння сигарет, які включають застосування частково відновлених нанодисперсних (у формі наночастинок) домішок, які піддані частковому відновленню з метою

утворення каталізатора для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатора для конверсії оксиду азоту в азот. За варіантом, якому віддається перевага, частково відновлені нанодисперсні домішки каталізують таку реакцію:



За варіантом, якому віддається перевага, частково відновлена нанодисперсна домішка містить наночастинки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , оброблені відновлювальним газом з метою утворення частково відновленої домішки, яка в типовому випадку містить суміш  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  та/або  $\text{Fe}$  разом з невідновленим  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В такому випадку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  може додатково відновлюватися in situ під час куріння скришеного тютюну або сигарети з утворенням щонайменше однієї відновленої сполуки, вибраної з групи, до якої входять  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  та  $\text{Fe}$ .

Термін "головний струмінь" диму стосується суміші газів, яка проходить через тютюновий пруток та виходить через фільтрувальний мундштук, тобто кількості диму, яка виходить під час куріння сигарети з боку, що вставляється в рот, або всмоктується через цей кінець сигарети. Головний струмінь диму містить дим, який просмоктується як через осередок жевріння, так і через паперову обгортку сигарети.

Загальна кількість монооксиду вуглецю, що утворюється під час куріння, виникає внаслідок трьох основних процесів: термічного розкладання (приблизно 30%), згорання (приблизно 36%) та відновлення діоксиду вуглецю обвугленим тютюном (щонайменше 23%). Утворення монооксиду вуглецю внаслідок термічного розкладання починається при температурі приблизно 180 °C і закінчується приблизно при 1050 °C, причому цей процес значною мірою регулюється хімічною кінетикою. Утворення монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю при згорянні значною мірою регулюється дифузією кисню до поверхні ( $k_a$ ) та поверхневою реакцією ( $k_b$ ). При 250 °C значення  $k_a$  та  $k_b$  є приблизно однаковими. При 400 °C реакція починає регулюватися тільки дифузією. Нарешті, відновлення діоксиду вуглецю обвугленим тютюном або активованим вугіллям має місце при температурах від приблизно 390 °C і вище.

Оксид азоту також утворюється шляхом реакцій термічного розкладання, згорання та відновлення, хоч і в менших кількостях, ніж монооксид вуглецю.

Окрім складових частин тютюну, двома найважливішими чинниками, які впливають на утворення та реакції монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю, є температура та концентрація кисню. Незалежно від теоретичних міркувань, вважається, що частково відновлені нанодисперсні домішки можуть впливати на різноманітні реакції, що протікають у різних зонах сигарети під час куріння. В процесі куріння в сигареті існують три різних зони: зона згорання, зона піролізу/дистиляції і зона конденсації/фільтрування. Перша зона, "зона згорання", є зона горіння сигарети, яка виникає під час куріння сигарети, як правило, поблизу жевріючого кінця сигарети. Температура в зоні згорання лежить у межах від приблизно 700 °C до приблизно 950 °C, а швидкість нагрівання може досягати 500 °C за секунду. В цій зоні концентрація кисню низька, оскільки він витрачається при згорянні тютюну з утворенням монооксиду вуглецю, діоксиду вуглецю, водяної пари та різноманітних органічних сполук. Ця реакція є сильно екзотермічною, і тепло, що вивільнюється при цьому, переноситься з газом у зону піролізу/дистиляції. Низька концентрація кисню в поєднанні з високою температурою викликає відновлення діоксиду вуглецю обвугленим тютюном у монооксид вуглецю. В цій зоні частково відновлена нанодисперсна домішка діє як окиснювач при конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю. Будучи окиснювачем, частково відновлена нанодисперсна домішка окиснює монооксид вуглецю за відсутності кисню. Ця реакція окиснення починається приблизно при 150 °C, і максимальна її активність досягається при температурах вище за приблизно 460 °C.

"Зона піролізу" розташована за зоною згорання, де температура лежить у межах від приблизно 200 °C до приблизно 600 °C. Саме в цій зоні утворюється найбільша кількість монооксиду вуглецю. Основною реакцією в цій зоні є піроліз (тобто термічне розкладання) тютюну під впливом тепла, яке вивільнюється в зоні згорання; при цьому утворюються монооксид вуглецю, діоксид вуглецю, компоненти диму та активоване вугілля. В цій зоні присутня деяка кількість кисню, і, таким чином, частково відновлена нанодисперсна домішка може діяти як каталізатор для окиснення монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю. Діючи як каталізатор, частково відновлена нанодисперсна домішка каталізує окиснення монооксиду вуглецю киснем з утворенням діоксиду вуглецю. Ця каталітична реакція починається при 150 °C, і максимальна її активність досягається приблизно при 300 °C. За варіантом, якому віддається перевага, частково відновлена нанодисперсна домішка зберігає свою окиснювальну здатність після використання її як каталізатора, отже, вона може діяти також як окиснювач в зоні згорання.

У третій зоні - зоні конденсації/фільтрування - температура лежить у межах від температури навколишнього середовища до приблизно 150 °C. Основним процесом є конденсація/фільтрування компонентів диму. Із сигарети внаслідок дифузії виходять певні кількості монооксиду вуглецю, діоксиду вуглецю, оксиду азоту та/або азоту, а в сигарету надходить певна кількість кисню. Проте концентрація кисню, як правило, не досягає її значення в атмосфері.

Як вказано вище, частково відновлені нанодисперсні домішки здатні діяти як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатор для конверсії оксиду азоту в азот. За варіантом здійснення винаходу, якому віддається перевага, згадана частково відновлена нанодисперсна домішка здатна діяти і як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю, і як каталізатор для конверсії оксиду азоту в азот.

Терміни "нанодисперсний" та "наночастинки" означають, що згадані частинки мають середній розмір менше за 1 мкм. За варіантом, якому віддається перевага, частково відновлена нанодисперсна домішка має середній розмір частинок менше за приблизно 500 нм, за варіантом, якому віддається більша перевага, менше за приблизно 100 нм, за варіантом, якому віддається ще більша перевага, менше за приблизно 50 нм, за варіантом,

якому віддається найбільша перевага, менше за приблизно 5нм. За варіантом, якому віддається перевага, частково відновлена нанодисперсна домішка має питому поверхню від приблизно 200м<sup>2</sup>/г до приблизно 400м<sup>2</sup>/г або за варіантом, якому віддається більша перевага, від приблизно 200м<sup>2</sup>/г до приблизно 300м<sup>2</sup>/г.

5 Наночастинки, використовувані для одержання частково відновленої нанодисперсної домішки, можна одержати із застосуванням будь-якого придатного для цього способу або ж придбати у виробників. При виборі придатної частково відновленої домішки перевага віддається врахуванню таких факторів, як стабільність та збереження активності в умовах зберігання, невисока вартість та можливість постачання в достатній кількості. Перевага серед частково відновлених домішок віддається нешкідливим матеріалам. Наприклад, фірма MACH I,  
10 Inc., King of Prussia, PA, випускає нанодисперсний Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> під торговельними назвами NANOCAT<sup>®</sup> Superfine Iron Oxide (SFIO) та NANOCAT<sup>®</sup> Magnetic Iron Oxide. Продукт NANOCAT<sup>®</sup> Superfine Iron Oxide (SFIO) являє собою аморфний оксид заліза (III) у вигляді сипкого порошку з розміром частинок приблизно 3нм, питоною поверхнею приблизно 250м<sup>2</sup>/г та насипною густиною приблизно 0,05г/мл. Продукт NANOCAT<sup>®</sup> Superfine Iron Oxide (SFIO) одержують парофазовим способом, який забезпечує відсутність у продукті домішок, які можуть бути  
15 присутні у звичайних каталізаторах, і він придатний для застосування у харчових продуктах, лікарських та косметичних засобах. Продукт NANOCAT<sup>®</sup> Magnetic Iron Oxide являє собою сипкий порошок із розміром частинок приблизно 25нм та питоною поверхнею приблизно 40м<sup>2</sup>/г.

Частково відновлену нанодисперсну домішку за варіантом, якому віддається перевага, одержують шляхом піддання відповідної сполуки дії відновлювального середовища з метою утворення однієї або кількох сполук, здатних діяти як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатор для конверсії оксиду азоту в азот. Наприклад, вихідні сполуки можна піддати впливу відновлювального газу, наприклад, CO, H<sub>2</sub> або CH<sub>4</sub>, в умовах тривалості дії, температури та/або тиску, достатніх для утворення частково відновленої суміші. Наприклад, наночастинки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можна частково відновити з утворенням частково відновленої нанодисперсної домішки, яка, як правило, містить суміш Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO та/або Fe разом із невідновленим Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ці частково відновлені наночастинки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можна обробляти у прийнятному відновлювальному середовищі, наприклад, у відновлювальному газі або відновлювальному реагенті, для одержання частково відновленої нанодисперсної домішки. Ця частково відновлена нанодисперсна домішка може додатково відновлюватися in situ під час куріння скришеного тютюну або сигарети, зокрема, в ході реакції з монооксидом вуглецю або оксидом азоту, які утворюються під час куріння сигарети.

30 Трьома чинниками, здатними підвищити робочі характеристики каталізатора конверсії монооксиду вуглецю або оксиду азоту, є аморфні фази, синергізм та розмірні ефекти у наномасштабі. Деякі наночастинки мають також аморфну структуру. Експерименти з дослідження впливу структури продукту NANOCAT<sup>®</sup> Superfine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> виконували із застосуванням кварцового трубчастого проточного реактора (довжина 50см, внутрішній діаметр 0,9см), з'єднаного з цифровим витратоміром та багатofункційним газоаналізатором. Схему експериментальної системи показано на Фіг.16. Шматок кварцової вати, на яку нанесено напиленням відому кількість Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вміщували в середню частину кварцової трубки між двома чистими шматками кварцової вати. Потім кварцову трубку вміщували у піч типу Thermcraft, регульовану програматором температури. Температуру зразка безперервно контролювали за допомогою термопари типу Omega K, введеної у кварцову вату з напиленою домішкою. Друга термopара для контролю та реєстрації температури печі була розташована в середній частині печі поза кварцовою трубкою. Температуру реєстрували із застосуванням програмного забезпечення Labview. Швидкість вхідних потоків газів контролювали за допомогою цифрового витратоміра Hastings. Гази змішували перед надходженням у трубку. Газ, що виходив із трубки, аналізували за допомогою багатofункційного газоаналізатора NLT2000 (недисперсний ближній ІЧ-детектор для CO та CO<sub>2</sub>, парамагнітний детектор для O<sub>2</sub>) або квадрупольного мас-спектрометра Blaser Thermal Star із відбиранням проб через відвідний капіляр. В разі застосування мас-спектрометра як монітора враховували 15% поправку на розпад CO<sub>2</sub> (m/e=44) з утворенням CO (m/e=28).

40 Продукт NANOCAT<sup>®</sup> Superfine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (розмір частинок 3нм) одержували від фірми Mach I Inc. Зразок матеріалу застосовували без додаткової обробки. Гази, що містили CO (3,95%) та O<sub>2</sub> (21,0%), решта в обох газах He, одержували від фірми BOC Gases із сертифікатами аналізу. Для дослідження методом HRTEM (просвічувальна електронна мікроскопія високого розрізнення) зразок злегка роздавлювали і суспендували в метанолі. Одержану суспензію наносили на сітки з вуглецевого волокна і давали рідині випаритися. Зразки досліджували на просвічувальному емісійному електронному мікроскопі Philips-FEI Technai при робочій напрузі до 200кВ. Зображення реєстрували у цифровому форматі за допомогою повільно-сканувальної камери Gatan (GIF). Спектри дифракції електронів (EDS) одержували на спектрометрі EDAX з тонким вікном.

55 NANOCAT<sup>®</sup> Superfine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являє собою сипкий порошок коричневого кольору з насипною густиною лише 0,05г/см<sup>3</sup>. На порошковій рентгенограмі NANOCAT<sup>®</sup> Superfine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> видно лише широкі нечіткі рефлекси, які свідчать, що матеріал є або аморфним, або розмір його частинок надто малий для розрізнення цим методом. З іншого боку, методом HRTEM можна розрізнити атомні ґратки незалежно від розмірів частинок, і в цій роботі цей метод був застосований для прямого відображення ґраток. Аналіз методом HRTEM показав, що NANOCAT<sup>®</sup> Superfine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> складається щонайменше з двох окремих фаз із частинками різного розміру. Одна група зерен, яка складає більшість частинок, має діаметр від 3нм до 5нм. Інша гранулометрична фракція складається зі значно більших частинок розміром до 24нм. На зображеннях частинок NANOCAT<sup>®</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержаних методом HRTEM, видно як кристалічні, так і аморфні зони. Зображення частинок більшого розміру, одержані з високим розрізненням, показують, що вони мають виражену кристалічну форму зі структурою маггеміту (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). На  
60  
65

зображеннях дрібніших частинок, одержаних методом HRTEM, видно суміш склоподібної (аморфної) структури з кристалічними частинками. Імовірно, що ці кристалічні фази є фазами похідних тривалентного заліза FeOOH та/або Fe(OH)<sub>3</sub>. Аморфний компонент NANOCAT® Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> також може певною мірою сприяти його високій каталітичній активності.

Серед нанодисперсних матеріалів особлива перевага віддається оксидам перехідних металів, наприклад, оксиду заліза, які здатні виконувати подвійну функцію каталізатора ркиснення CO або NO у присутності O<sub>2</sub> та окиснювача CO при безпосередньому окисненні CO за відсутності O<sub>2</sub>. Каталізатор, який можна також використовувати як окиснювач, є особливо корисним у деяких випадках застосування, наприклад, у сигареті, що горить, де вміст O<sub>2</sub> є мінімальним, а повторне використання каталізатора не є необхідним. Наприклад, NANOCAT® Superfine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, який випускає фірма Mach I, Inc., є каталізатором та окиснювачем при окисненні CO.

При виборі частково відновленої нанодисперсної домішки можна брати до уваги різноманітні термодинамічні міркування з метою забезпечення ефективності процесів окиснення та/або каталізу, як очевидно для фахівця. Наприклад, на Фіг.1 зображено термодинамічний аналіз температурної залежності вільної енергії Гіббса та ентальпії для процесу окиснення монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю. На Фіг.2 зображено температурну залежність конверсії діоксиду вуглецю (у процентах) під впливом вуглецю з утворенням монооксиду вуглецю.

За варіантом здійснення винаходу, якому віддається перевага, застосовуються наночастинки щонайменше частково відновленого оксиду металу. Можна застосовувати будь-який придатний оксид металу у формі наночастинки. Факультативно можна застосовувати один або кілька оксидів металів у суміші або в комбінації, при цьому згадані оксиди металів можуть мати різну хімічну природу або являти собою різні форми оксидів одного й того самого металу.

До щонайменше частково відновлених нанодисперсних домішок, яким віддається перевага, належать оксиди металів, наприклад, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> або Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, або леговані оксиди металів, наприклад, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легований цирконієм, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легований паладієм. Можна застосовувати також суміші частково відновлених нанодисперсних домішок. Зокрема, перевага віддається щонайменше частково відновленому Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оскільки він може відновлюватися до FeO або Fe внаслідок реакції. Крім того, в разі застосування щонайменше частково відновленого Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як частково відновленої нанодисперсної домішки він не перетворюється у матеріал, шкідливий для навколишнього середовища. Далі, в цьому разі можна уникнути застосування цінного металу, оскільки відновлений нанодисперсний Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є економічним та легко доступним матеріалом. Частково відновленими нанодисперсними домішками, яким віддається перевага, є, зокрема, NANOCAT® Superfine Iron Oxide (SFIO) та NANOCAT® Magnetic Iron Oxide, описані вище.

NANOCAT® Superfine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можна застосовувати як каталізатор або як окиснювач для окиснення CO, залежно від наявності кисню. На Фіг.3 з'явлено каталітична активність нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NANOCAT® Superfine Iron Oxide (SFIO), продукт фірми MACH I, Inc., King of Prussia, PA), який має середній розмір частинок 3нм, та порошкоподібного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (продукт фірми Aldrich Chem. Co.) із середнім розміром частинок приблизно 5мкм. Нанодисперсний Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> забезпечує значно вищий ступінь конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю, ніж Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> із середнім розміром частинок приблизно 5мкм. Як видно з Фіг.3, 50мг продукту NANOCAT® Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> здатні забезпечити при 400°C каталітичну конверсію більш ніж 98% CO в CO<sub>2</sub> у вхідній газовій суміші зі вмістом 3,4% CO та 20,6% O<sub>2</sub> при швидкості газу 1000мл/хв. В таких самих умовах порошок A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> із середнім розміром частинок 5 мкм забезпечує каталітичне перетворення лише 10% CO в CO<sub>2</sub>. Крім того, початкова робоча температура для NANOCAT® Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> більш ніж на 100°C нижче за відповідну температуру для порошку A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Існує подвійна причина такого різкого підвищення ефективності наночастинки у порівнянні з не-нанодисперсними частинками. По-перше, питома поверхня наночастинки (виміряна методом BET (адсорбційний метод Брунауера, Еммета і Теллера)) набагато більше (250м<sup>2</sup>/г проти 3,2м<sup>2</sup>/г). По-друге, на поверхні наночастинки присутня більша кількість координаційно ненасичених центрів. Ці центри і є каталітично активними центрами. Таким чином, навіть не змінюючи хімічний склад каталізатора, його ефективність можна підвищити шляхом зменшення розміру частинок каталізатора до наномасштабу.

Частково відновлений нанодисперсний Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може діяти і як окиснювач та каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю, так і для конверсії оксиду азоту в азот. Як схематично показано на Фіг.4А, нанодисперсний Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> діє як каталізатор у зоні піролізу і як окиснювач у зоні згоряння. На Фіг.4В показано різні температурні зони в жевріючій сигареті. Подвійна окиснювально-каталітична функція та температурний діапазон реакцій забезпечують корисність частково відновленого нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для зменшення кількості монооксиду вуглецю та/або оксиду азоту під час куріння. Крім того, в процесі куріння сигарети нанодисперсний Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можна застосовувати спочатку як каталізатор (тобто у зоні піролізу), а потім як окиснювач (тобто у зоні згоряння).

Різнманітні експерименти для подальшого дослідження термодинаміки та кінетики дії різнманітних каталізаторів виконували із застосуванням кварцового трубчастого проточного реактора. Кінетичне рівняння для цих реакцій має форму:

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

де змінні мають такі визначення:

x - частка монооксиду вуглецю (у процентах), конвертованого в діоксид вуглецю;

A<sub>0</sub> - передекспоненціальний множник, 5×10<sup>-6</sup>с<sup>-1</sup>;

R - газова стала, 1,987×10<sup>-3</sup>ккал/(моль×К);

$E_a$  - енергія активації, 14,5ккал/моль;  
 $s$  - переріз трубки реактора, 0,622см<sup>2</sup>;  
 $l$  - довжина шару каталізатора, 1,5см;  
 $F$  - швидкість потоку, см<sup>3</sup>/с.

Схематичний вигляд кварцового трубчастого реактора, придатного для виконання згаданих досліджень, показано на Фіг.5. В один кінець реактора можуть бути введені гелій, суміші кисню з гелієм та/або монооксиду вуглецю з гелієм. В реактор вміщена кварцова вата з напиленим нанодисперсним Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Продукти реакції виходять із другого кінця реактора, який обладнаний витяжною лінією та капілярною лінією, з'єднаною з квадрупольним мас-спектрометром (QMS). Таким чином можна визначати відносні кількості продуктів реакції для різноманітних умов її проведення.

На Фіг.6 показано графік залежності між температурою та інтенсивністю сигналу QMS для експерименту, в якому нанодисперсний Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> був використаний як каталізатор для реакції монооксиду вуглецю з киснем з утворенням діоксиду вуглецю. В цьому експерименті в кварцовий трубчастий реактор завантажували приблизно 82мг нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Монооксид вуглецю в концентрації 4% у гелії подавали в реактор зі швидкістю приблизно 270мл/хв, а кисень - в концентрації 21% у гелії зі швидкістю приблизно 270мл/хв. Швидкість нагрівання становила приблизно 12,1К/хв. Як видно з цього графіка, нанодисперсний Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> забезпечує ефективну конверсію монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю при температурах вище приблизно 225°C.

На Фіг.7 показано часову залежність інтенсивності сигналу QMS для експерименту, в якому нанодисперсний Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> досліджувався як окиснювач для реакції Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з монооксидом вуглецю з утворенням діоксиду вуглецю та FeO. В цьому експерименті в кварцовий трубчастий реактор завантажували приблизно 82 мг нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Монооксид вуглецю в концентрації 4% у гелії подавали в реактор зі швидкістю приблизно 270мл/хв., а швидкість нагрівання до максимальної температури 460 °C становила приблизно 137К/хв. Як видно з даних, зображених на Фіг.6 та Фіг.7, нанодисперсний Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> забезпечує ефективну конверсію монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю в умовах, аналогічних тим, що виникають при курінні сигарети.

На Фіг.8А та Фіг.8В показано графіки, які характеризують порядок реакцій монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю за участю Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як каталізатора. Порядок реакції СО визначали в ізотермічних умовах при 244°C. При цій температурі ступінь конверсії СО в СО<sub>2</sub> становить приблизно 50%. При загальній швидкості потоку 400мл/хв концентрацію O<sub>2</sub> на вході реактора підтримували при постійному значенні 11%, тоді як концентрацію СО на вході варіювали в межах від 0,5% до 2,0%. Відповідну концентрацію СО<sub>2</sub> на виході реєстрували; одержані дані показано на Фіг.8А. Лінійна залежність між концентрацією СО<sub>2</sub> на виході та концентрацією СО на вході свідчить, що реакція каталітичного окиснення СО на NANOCAT<sup>®</sup> має перший порядок відносно СО.

Порядок реакції відносно O<sub>2</sub> визначали аналогічним способом. Було вжито заходів для забезпечення концентрації O<sub>2</sub> на рівні не нижче за половину концентрації СО на вході, відповідно до вимог стехіометрії реакції. Метою цих заходів було запобігання прямому окисненню СО окиснювачем NANOCAT<sup>®</sup> у випадку недостатньої кількості O<sub>2</sub>. Як видно з Фіг.8В, збільшення концентрації O<sub>2</sub> впливає на концентрацію СО<sub>2</sub> на виході лише незначно. Тому можна зробити висновок, що порядок реакції відносно O<sub>2</sub> приблизно нульовий.

Оскільки розглядана реакція має перший порядок відносно СО і нульовий відносно O<sub>2</sub>, то сумарна реакція є реакцією першого порядку. Для трубчастого реактора з поршнеvim потоком константу швидкості реакції  $k$  (с<sup>-1</sup>) можна записати як

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

де  $u$  - швидкість потоку в мл/с,  $N$  - загальний об'єм каталізатора в см<sup>3</sup>,  $C_0$  - об'ємна частка СО в газі на вході реактора,  $C$  - об'ємна частка СО в газі на виході реактора. Згідно з рівнянням Арреніуса:

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

де  $A$  - передекспоненціальний множник у с<sup>-1</sup>,  $E_a$  - позитивна енергія активації в кДж/моль,  $R$  - газова стала і  $T$  - абсолютна температура в К. Об'єднуючи ці рівняння, маємо:

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

де  $x$  - ступінь конверсії СО в СО<sub>2</sub>,

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

Побудувавши графік залежності  $\ln[-\ln(1-x)]$  від  $1/T$ , можна визначити позитивну енергію активації  $E_a$  (з нахилу графіка) і передекспоненціальний множник  $A$  (за точкою перетину) для реакції монооксиду вуглецю з киснем з утворенням діоксиду вуглецю за участю нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як каталізатора. Такий графік показано на Фіг.9.

Виміряні значення  $A$  та  $E_a$  подано в Таблиці 1 разом зі значеннями, наведеними в літературі. Середнє значення  $E_a$  (14,5ккал/моль) перевищує типове значення енергії активації каталізатора на основі дорогоцінного металу, нанесеного на носій (<10ккал/моль). Проте воно менше за значення енергії активації для не-нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(≈20ккал/моль).

Таблиця 1					
Значення енергії активації та передекспоненціальних множників					
	Швидкість потоку (мл/хв.)	CO%	O <sub>2</sub> %	A <sub>0</sub> (с <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (ккал/моль)
1	300	1,32	1,34	9,0×10 <sup>7</sup>	14,9
2	900	1,32	1,34	12,3×10 <sup>6</sup>	14,7
3	1000	3,43	20,6	3,8×10 <sup>6</sup>	13,5
4	500	3,43	20,6	5,5×10 <sup>6</sup>	14,3

5	250	3,42	20,6	$9,2 \times 10^7$	15,3
Середнє				$8,0 \times 10^6$	14,5
Газова фаза <sup>1</sup>					39,7
2% Au/TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup>					7,6
12% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>3</sup>					9,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>4</sup>					26,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> <sup>5</sup>					19,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>6</sup>					20,0
<sup>1</sup> Див. Bryden K.M. and K.W. Ragland, Energy & Fuels, 10, 269 (1996). <sup>2</sup> Див. Cant N.W., N.J. Ossipoff, Catalysis Today, 36, 125, (1997). <sup>3</sup> Див. Choi K.I. and M.A Vance, J. Catal, 131, 1, (1991). <sup>4</sup> Див. Walker J.S., G.I. Staguzzi, W.H. Manogue, and G.C.A. Schuit, /, Catal, 110, 299 (1988). <sup>5</sup> Те саме. <sup>6</sup> Те саме.					

На Фіг.10 показано температурну залежність ступеня конверсії монооксиду вуглецю при застосуванні в кварцовому трубчастому реакторі 50мг нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як каталізатора при швидкості потоку відповідно 300мл/хв та 900мл/хв.

На Фіг.11 зображено результати дослідження забруднення та деактивації під впливом води при застосуванні в кварцовому трубчастому реакторі 50мг нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як каталізатора. Як видно на графіку, присутність до 3% води (крива 2) спричиняє лише незначний вплив на здатність нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю у порівнянні з випадком відсутності води (крива 1).

На Фіг.12 зіставлено температурні залежності ступеню конверсії для нанодисперсних CuO та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при застосуванні 50мг нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та 50мг нанодисперсного CuO як каталізаторів у кварцовому трубчастому реакторі. Нанодисперсний CuO забезпечує вищий ступінь конверсії при нижчих температурах, проте при підвищених температурах CuO та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дають однаковий ступінь конверсії.

На Фіг.13 показано трубчастий проточний реактор для моделювання сигарети з метою оцінювання різноманітних нанодисперсних каталізаторів. У Таблиці 2 зіставлено значення співвідношення монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю та частку витраченого кисню при застосуванні нанодисперсних CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

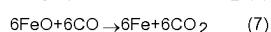
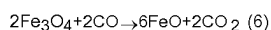
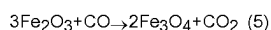
Зіставлення нанодисперсних CuO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Наночастинка	CO/CO <sub>2</sub>	Витрачання O <sub>2</sub> (%)
Відсутні	0,51	48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	60
CuO	0,29	67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	100

За відсутності наночастинок відношення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю становить приблизно 0,51, при цьому витрачається приблизно 48% кисню. Подані в Таблиці 2 дані ілюструють підвищення ефективності, досягнуте при застосуванні наночастинок. При застосуванні нанодисперсних Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відношення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю знижується відповідно до 0,40, 0,29 та 0,23. При застосуванні нанодисперсних Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ступінь витрачання кисню зростає відповідно до 60%, 67% та 100%.

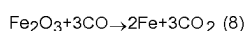
На Фіг.14 показано графік температурної залежності інтенсивності сигналу QMS при експерименті, який ілюструє утворення монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю за відсутності каталізатора. На Фіг.15 показано графік температурної залежності інтенсивності сигналу QMS при експерименті, який ілюструє утворення монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю при застосуванні нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як каталізатора. Зіставлення Фіг.14 з Фіг.15 показує, що присутність нанодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> забезпечує збільшення відношення діоксиду вуглецю до монооксиду вуглецю та зменшення кількості монооксиду вуглецю.

За відсутності кисню Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може діяти також як реагент при окисненні CO до CO<sub>2</sub> з послідовним відновленням Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і утворенням відновленої фази, наприклад, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO та Fe. Ця властивість є корисною для можливого застосування в деяких випадках, наприклад, у сигареті, яка горить, де кількість O<sub>2</sub> є недостатньою для окиснення всієї наявної кількості CO. При цьому Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може використовуватися спочатку як каталізатор, а потім як окиснювач, причому він розкладається. Таким чином можна забезпечити конверсію максимальної кількості CO в CO<sub>2</sub> при мінімальній кількості доданого Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

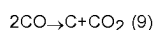
Реакція Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з CO у відсутності O<sub>2</sub> включає кілька стадій. Спочатку при підвищенні температури відбувається ступінчасте відновлення Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Fe:



Сумарне рівняння має форму:



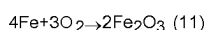
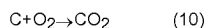
Співвідношення кількостей CO, витрачених у цих трьох стадіях, описаних рівняннями (5), (6) та (7), становить 1:2:6. Свіжоутворене Fe може діяти як каталізатор реакції диспропорціювання CO. При цій реакції утворюються CO<sub>2</sub> та осад вуглецю:



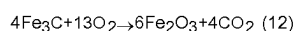
Вуглець також може реагувати із залізом, утворюючи карбіди заліза, наприклад, Fe<sub>3</sub>C, і при цьому отруювати залізний каталізатор. Коли залізо повністю перетворюється в карбід заліза або коли його поверхня повністю покривається карбідом заліза або осадом вуглецю, реакція диспропорціювання CO припиняється.

Для експериментів по прямому окисненню було застосовано кварцовий трубчастий реактор, показаний на Фіг.16. Газ, який подавали в реактор, містив лише 4% CO, решту становив гелій. Контролювали концентрації CO та CO<sub>2</sub> у газі на виході реактора при лінійному підвищенні температури від температури навколишнього середовища до 800°C. Криві утворення CO<sub>2</sub> та витрачання CO є майже дзеркальними відображеннями одна одної, як видно з Фіг 17. Проте більш ретельне зіставлення, подане на Фіг.18, свідчить, що криві витрачання CO та утворення CO<sub>2</sub> не перекриваються повністю. Витрачається більша кількість CO, ніж утворюється CO<sub>2</sub>. Ця різниця між витрачанням CO та утворенням CO<sub>2</sub>, показана пунктирною лінією на Фіг.18, починає виявлятися при 300°C і продовжує існувати на всьому відрізку підвищення температури до 800°C. При всіх реакціях CO з різними формами оксидів заліза, як свідчать рівняння (5), (6) та (7), має утворюватися така сама кількість CO<sub>2</sub>, як витрачена кількість CO. Однак в реакції диспропорціювання CO, представленій рівнянням (9), каталізаторами якої є відновлені форми оксидів заліза, кількість витраченого CO перевищує кількість утвореного CO<sub>2</sub>, отже, на поверхні каталізатора має осаджуватися вуглець.

Для підтвердження наявності осажденного вуглецю реактор спочатку охолоджували від 800 °C до кімнатної температури в інертній гелієвій атмосфері. Потім починали подавати на вхід реактора 5% O<sub>2</sub> в гелії, і температуру реактора знов лінійно підвищували до 800°C. Чисту витрату O<sub>2</sub>, кількість утвореного CO<sub>2</sub> та різницю між кількостями кисню та діоксиду вуглецю показано на Фіг.19. При цьому в реакторі мали місце такі реакції:



та/або



Утворення CO<sub>2</sub> підтверджує наявність вуглецю у зразку. Різниця між чистою витратою O<sub>2</sub> та утворенням CO<sub>2</sub> є кількість O<sub>2</sub>, витрачена на окиснення Fe до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Цей висновок підтверджує також зміна кольору зразка з чорного на яскраво-червоний.

Для подальшого дослідження зразок, нагрітий до 800 °C у присутності CO та He, швидко охолоджували і досліджували методом TEM високого розрізнення зі спектроскопією розсіяної енергії. Спостерігали, головним чином, дві фази, а саме фазу, збагачену залізом, та вуглець. На зображеннях Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нагрітого до 800°C у присутності CO, одержаних методом HRTEM, видно графіт, який оточує карбід заліза. Збагачена залізом фаза утворює зародки для осаження вуглецю. ґратчасте вуглецеве оточення має міжатомну відстань 3,4 Å, що посвідчує графітну модифікацію цього вуглецю. Спектри дифракції електронів для фази, збагаченої залізом, вказують на присутність лише заліза та вуглецю. ґратчасте оточення можна ідентифікувати як метастабільний карбід заліза Fe<sub>3</sub>C<sub>7</sub> із симетрією R $\bar{3}m$ . На дні трубки реактора виявлено тверду масу. Дослідження цього матеріалу методом TEM показало, що він складається із суміші карбіду заліза, графіту та практично чистого заліза.

Таким чином, реакція диспропорціювання CO є ефективною з точки зору видалення CO. Детальні стехіометричні розрахунки для вищезгаданих реакцій відновлення та окиснення подано в Таблиці 3.

Таблиця 3			
Стехіометрія реакції CO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (одиниця виміру:ммоль)			
Реакція CO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Сполука	Виміряно	Теоретично	Опис
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,344		59,0мг NANOCAT® Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> з 7% (мас.) води (за даними термогравіметрії)
CO <sub>TOTAL</sub>	2,075		Загальна витрата CO
CO <sub>2,TOTAL</sub>	1,551		Загальний утворений CO <sub>2</sub>
C=CO <sub>2,TOTAL</sub> -CO <sub>TOTAL</sub>	0,524		Загальний вуглець у залишку
CO <sub>2,DISPROP</sub> =C	0,524		CO <sub>2</sub> , утворений в реакції диспропорціювання за рівнянням (9)
CO <sub>2,Fe2O3</sub> =CO <sub>2,TOTAL</sub> -CO <sub>2,DISPROP</sub>	1,027	1,032	CO <sub>2</sub> , утворений згідно з рівняннями (5), (6) та (7)

Реакція O <sub>2</sub> +Fe, C			
Сполука	Виміряно	Теоретично	Опис
O <sub>2</sub> ,TOTAL	1,060		Загальна витрата кисню в реакції окиснення
CO <sub>2</sub>	0,564		CO <sub>2</sub> , утворений при окисненні вуглецевого осаду
C=CO <sub>2</sub>	0,564		Загальний вміст вуглецю в залишках
O <sub>2</sub> ,Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =O <sub>2</sub> ,TOTAL-C	0,496	0,516	Кисень, витрачений на окиснення Fe до Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

5  
10  
15  
Різницю (0,524ммоль) між загальною витратою CO (CO<sub>TOTAL</sub>) та загальною кількістю утвореного CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>,TOTAL) при реакції CO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можна приписати утворенню вуглецевого осаду та карбідів заліза за рівнянням (9). Це значення достатньо узгоджується зі значенням 0,564ммоль, визначеним шляхом окиснення реакційного залишку. Кількість CO<sub>2</sub>, утворена за рахунок відновлення Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CO<sub>2</sub>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), є різницею між CO<sub>2</sub>,TOTAL та CO<sub>2</sub>, утвореним в реакції диспропорціювання (CO<sub>2</sub>,DISPROP). Значення CO<sub>2</sub>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,027ммоль) дуже добре узгоджується зі значенням 1,032ммоль, обчисленим з початкової кількості Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за рівнянням (8). В реакціях окиснення O<sub>2</sub>+Fe, Fe<sub>3</sub>C та C кількість O<sub>2</sub>, витраченого на окиснювання сполук Fe до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, також дуже добре узгоджується з кількістю необхідного O<sub>2</sub>, розрахованою за рівняннями (11) та (12).

20  
Загальна витрата CO (CO<sub>TOTAL</sub>) 2,075ммоль більше ніж удвоє перевищує кількість CO, витрачену за рівнянням (8) (1,027ммоль). Щодо цієї надлишкової витрати CO, то 50% її перетворюється у вуглецеві осади та карбіди, а інші 50% - у CO<sub>2</sub>. Таким чином, реакція диспропорціювання вносить значний внесок у загальне зменшення кількості CO.

25  
Ці експериментальні результати свідчать, що NANOCAT® Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є як катализатором для перетворення CO, так і окиснювачем CO. Щодо його каталітичної дії, реакція має перший порядок відносно CO і нульовий відносно O<sub>2</sub>. Позірна енергія активації становить 14,5ккал/моль. Завдяки малому розміру частинок, NANOCAT® Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є ефективним катализатором окиснення CO, швидкість реакції становить 19 с<sup>-1</sup>м<sup>-2</sup>. За відсутності O<sub>2</sub> NANOCAT® Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є ефективним окиснювачем CO, оскільки він здатний безпосередньо окиснювати CO до CO<sub>2</sub>. Крім того, у процесі прямого окиснення відновлена форма NANOCAT® Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> діє як катализатор реакції диспропорціювання CO з утворенням вуглецевого осаду, карбідів заліза та CO<sub>2</sub>. Реакція диспропорціювання вносить значний внесок у загальне зменшення кількості CO.

30  
Таким чином, кількість CO та NO можна зменшити шляхом трьох потенціальних реакцій: окиснення, каталізу та диспропорціювання. Очікуване ступінчасте відновлення NANOCAT® Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показано на Фіг.20. Згідно з рівняннями (5), (6) та (7), співвідношення кількостей CO<sub>2</sub>, утворених на цих трьох стадіях, становить 1:2:6. На Фіг.20, однак, видно тільки дві стадії зі співвідношенням приблизно 1:7. Очевидно, реакції (6) і (7) протікають без достатнього розрізнення. Цей факт узгоджується з тим, що FeO є нестійкою сполукою.

35  
40  
45  
На Фіг.21 показано температурну залежність протікання реакції перетворення монооксиду вуглецю та оксиду азоту в діоксид вуглецю та азот. На Фіг.22 - 24 показано вплив нанодисперсного оксиду заліза на газовий струмінь, який містить Sf NO та He. На Фіг.22 показано концентрації CO, NO та CO<sub>2</sub> при протіканні реакції 2CO+2NO→2CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> у відсутності кисню. На Фіг.23 показано концентрації тих самих сполук в разі проведення згаданої реакції у присутності низької концентрації кисню, а на Фіг.24 - згадані концентрації в разі проведення реакції у присутності високої концентрації кисню. При відсутності кисню в газовому струмені (як показано на Фіг.22) зниження концентрації NO починається приблизно при 120 °C. При підвищенні концентрації кисню (Фіг.23) початок зниження концентрації NO зсувається приблизно до 260 °C. При високих рівнях кисню (Фіг.24) концентрація NO залишається незмінною. У всіх трьох випадках катализатор є ефективним щодо зниження концентрації CO, однак відновлена форма катализатора забезпечує одночасне зниження концентрацій CO та NO.

50  
55  
Присутність частково відновлених нанодисперсних домішок, описаних вище, можна забезпечити по всій довжині тютюнового прутка шляхом розподілу частково відновлених нанодисперсних домішок по тютюну або введення їх у скришений тютюн із застосуванням будь-якого придатного для цього способу. Наночастинки можна вводити у порошковій формі або у розчині у формі дисперсії. За способом, якому віддається перевага, частково відновлені нанодисперсні домішки у формі сухого порошку наносять напильням на скришений тютюн. Частково відновлені нанодисперсні домішки можна також готувати у формі розчину і набризкувати на скришений тютюн. За альтернативним способом, тютюн можна покривати розчином, що містить частково відновлені нанодисперсні домішки. Частково відновлені нанодисперсні домішки можна також додавати до скришеного тютюну, який подають у машину для виготовлення сигарет, або додавати до тютюнового прутка перед обгортанням останнього сигаретним папером.

У варіантах, яким віддається перевага, частково відновлені нанодисперсні домішки розподілені по тютюновому прутку сигарети та факультативно по сигаретному фільтру. Шляхом розподілу частково відновлених нанодисперсних домішок по всій довжині тютюнового прутка можна забезпечити зменшення кількості монооксиду вуглецю та/або оксиду азоту по всій сигареті, зокрема, як у зоні згоряння, так і в зоні піролізу.

60  
Кількість частково відновлених нанодисперсних домішок слід вибирати таким чином, щоб кількість монооксиду вуглецю та/або оксиду азоту в головному струмені диму зменшувалася під час куріння сигарети. Перевага віддається кількості частково відновлених нанодисперсних домішок від кількох міліграмів, наприклад, 5мг на сигарету, до приблизно 100мг на одну сигарету.

Більша перевага віддається кількості частково відновлених нанодисперсних домішок від приблизно 40мг до приблизно 50мг на одну сигарету.

65  
Один з варіантів здійснення винаходу стосується композиції скришеного тютюну, яка містить тютюн та

щонайменше одну частково відновлену нанодисперсну домішку, описану вище, здатну діяти як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатор для конверсії оксиду азоту в азот.

Для виготовлення скришеного тютюну можна використати будь-яку тютюнову суміш. Прикладами придатних типів тютюнових матеріалів є тютюни трубогневого сушіння, тютюни типів Берлей, Меріленд або суміші східного типу, рідкісні або спеціальні тютюни та їх суміші. Тютюновий матеріал може використовуватися у формі листових тютюнів; попередньо оброблених тютюнових матеріалів, наприклад, об'ємно-розширених або розпушених тютюнів, оброблених жилок тютюнового листа, наприклад, різано-катаних або різано-розпушених жилок тютюнового листа, відновлених тютюнових матеріалів або їх сумішей. Тютюновий матеріал може містити також замінювачі тютюну.

У виробництві сигарет тютюн, як правило, використовують у формі скришеного тютюну, тобто у формі подрібнених волокон або джгутів шириною від приблизно 1/10 дюйма (2,5мм) до приблизно 1/20 дюйма (1,2мм) або навіть 1/40 дюйма (0,6мм). Довжина джгутів лежить у межах від приблизно 0,25 дюйма (6мм) до приблизно 3,0 дюймів (75мм). Сигарети можуть додатково містити ароматизатори або інші домішки (наприклад, домішки, що сприяють горінню, модифікатори згоряння, барвники, зв'язуючі тощо), відомі в галузі.

За іншим варіантом здійснення, винахід стосується сигарети, яка включає в себе тютюновий прутко, причому цей тютюновий прутко включає в себе скришений тютюн, який містить щонайменше одну частково відновлену нанодисперсну домішку, здатну діяти як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатор для конверсії оксиду азоту в азот. В іншому варіанті здійснення винахід стосується способу виготовлення сигарети, який включає: (i) оброблення наночастинок FQ2O3 відновлювальним газом для одержання щонайменше однієї частково відновленої домішки, здатної діяти як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатор для конверсії оксиду азоту в азот, причому ця частково відновлена домішка має форму наночастинок; (ii) додання згаданої частково відновленої домішки до композиції скришеного тютюну; (iii) подавання згаданої композиції скришеного тютюну, яка містить частково відновлену домішку, в машину для виготовлення сигарет для одержання тютюнового прутка; і (iv) створення паперової обгортки навкруги тютюнового прутка для одержання сигарети.

Способи виробництва сигарет відомі в галузі. Для введення частково відновлених нанодисперсних домішок можна застосувати будь-який відомий або модифікований спосіб виробництва сигарет. Одержувані сигарети можуть бути виготовлені з додержанням будь-яких відомих технічних вимог із застосуванням стандартних або модифікованих способів та обладнання для виготовлення сигарет. У типовому випадку композицію скришеного тютюну за цим винаходом факультативно поєднують з іншими домішками до сигарети і подають у машину для виготовлення сигарет для одержання тютюнового прутка, який потім обгортають сигаретним папером і факультативно споряджають фільтрувальними мундштуками.

Довжина сигарет за цим винаходом може становити від приблизно 50мм до приблизно 120мм. Як правило, нормальні сигарети мають довжину приблизно 70мм, довгі (King Size) - приблизно 85мм, дуже довгі (Super King Size) - приблизно 100мм, а "Long" - звичайно приблизно 120мм. Довжина обводу становить від приблизно 15мм до приблизно 30мм, за варіантом, якому віддається перевага, приблизно 25мм. Густина набивання лежить, як правило, у межах від приблизно 100мг/см<sup>3</sup> до приблизно 300мг/см<sup>3</sup>, за варіантом, якому віддається перевага, від 150мг/см<sup>3</sup> до приблизно 275мг/см<sup>3</sup>.

За ще одним варіантом здійснення, винахід стосується способу куріння описаної вище сигарети, який включає запалювання сигарети для одержання диму та просмокування диму через сигарету, причому під час куріння сигарети згадана частково відновлена нанодисперсна домішка діє як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або каталізатор для конверсії оксиду азоту в азот.

Термін "куріння" сигарети означає нагрівання або спалювання сигарети для одержання диму, який можна вдихати. Як правило, куріння сигарети включає запалювання сигарети з одного кінця та просмокування сигаретного диму через кінець сигарети, що вставляється в рот, причому тютюн, який міститься в сигареті, вступає в реакцію згоряння. Пороте куріння сигарети можна здійснювати також іншими способами. Наприклад, сигарету можна курити шляхом нагрівання сигарети та/або нагрівання з використанням електричного нагрівального пристрою, наприклад, як описано в загальнодоступних [патентах США №№6,053,176; 5,934,289; 5,591,368 або 5,322,075].

Цей винахід описано з посиланнями на варіанти здійснення, яким віддається перевага, однак мається на увазі, що до нього можуть бути внесені зміни та модифікації, очевидні для фахівця у цій галузі. Такі зміни та модифікації слід розглядати як такі, що входять до обсягу винаходу, визначеного формулою винаходу.

Усі вищезгадані джерела включено до цього опису шляхом посилання у повному обсязі, тою самою мірою, якою було б включено кожне індивідуальне джерело, включення котрого до цього опису в повному обсязі було б вказано окремо.

## Формула винаходу

1. Композиція різаного тютюну, яка містить тютюн та щонайменше одну частково відновлену домішку, здатну діяти як каталізатор конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або оксиду азоту в азот, яка відрізняється тим, що частково відновлена домішка має форму наночастинок і її одержано шляхом часткового відновлення сполуки, вибраної з групи: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легований цирконієм Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легований паладієм Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та суміші цих сполук.

2. Композиція за п. 1, яка відрізняється тим, що частково відновлену домішку одержано шляхом часткового

відновлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

3. Композиція за п. 1, яка відрізняється тим, що частково відновлена домішка містить  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  та/або  $\text{Fe}$ .

4. Композиція за п. 1, яка відрізняється тим, що частково відновлена домішка має середній розмір частинок менше за приблизно 50 нм.

5. Композиція за п. 4, яка відрізняється тим, що частково відновлена домішка має середній розмір частинок менше за приблизно 5 нм.

6. Сигарета, яка містить тютюновий пруток, що містить композицію різаного тютюну, яка містить тютюн та щонайменше одну частково відновлену домішку, здатну діяти як каталізатор конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або оксиду азоту в азот, причому частково відновлена домішка має форму наночастинок і її одержано шляхом часткового відновлення сполуки, вибраної з групи:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легований цирконієм  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , легований паладієм  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  та суміші цих сполук

7. Сигарета за п. 6, яка відрізняється тим, що частково відновлена домішка містить наночастинки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , оброблені відновлювальним газом для одержання частково відновленої домішки.

8. Сигарета за п. 6, яка відрізняється тим, що частково відновлена домішка присутня в кількості, достатній для конверсії щонайменше 50 % монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або щонайменше 50 % оксиду азоту в азот.

9. Сигарета за п. 6, яка відрізняється тим, що частково відновлена домішка має середній розмір частинок менше за приблизно 50 нм.

10. Сигарета за п. 6, яка відрізняється тим, що частково відновлена домішка має середній розмір частинок менше за приблизно 5 нм.

11. Сигарета за п. 6, яка відрізняється тим, що містить переважно від приблизно 5 мг до приблизно 100 мг частково відновленої нанодисперсної домішки на одну сигарету.

12. Сигарета за п. 15, яка відрізняється тим, що містить переважно від приблизно 40 мг до приблизно 50 мг частково відновленої нанодисперсної домішки на одну сигарету.

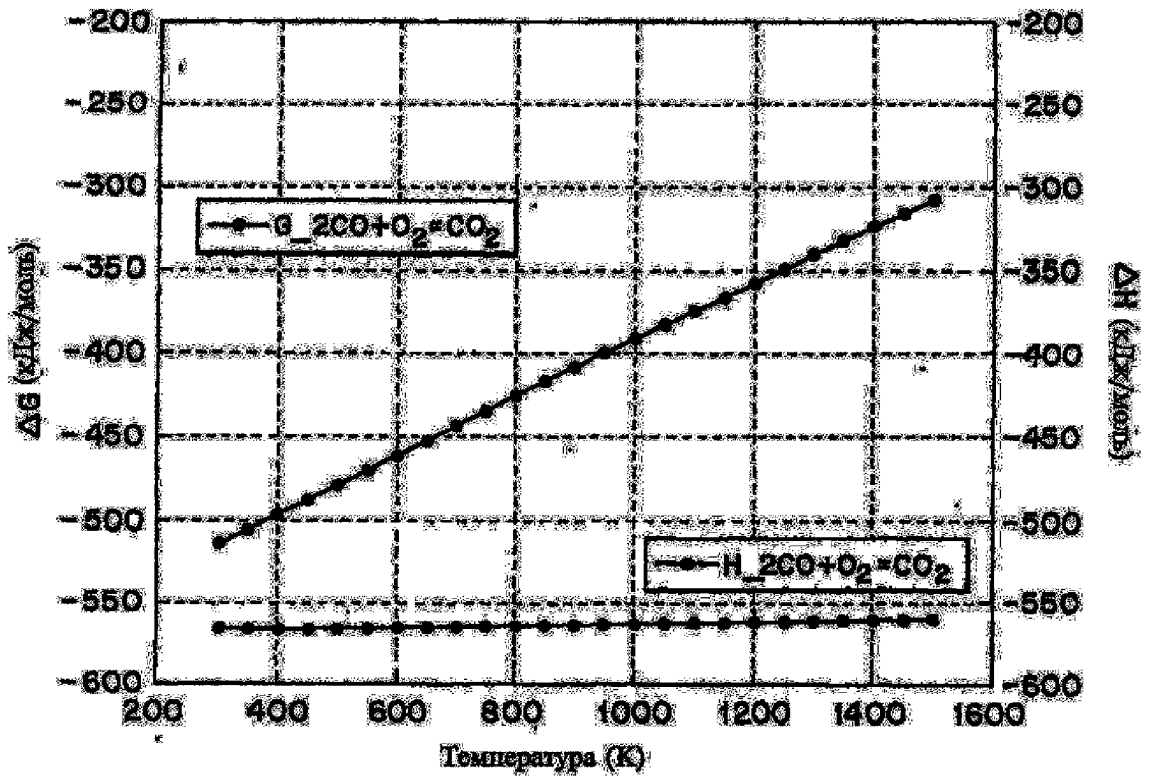
13. Спосіб виготовлення сигарети, який включає такі стадії:

(i) обробка наночастинок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  відновлювальним газом для одержання щонайменше однієї частково відновленої домішки, здатної діяти як каталізатор конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та/або оксиду азоту в азот, причому частково відновлена домішка має форму наночастинок;

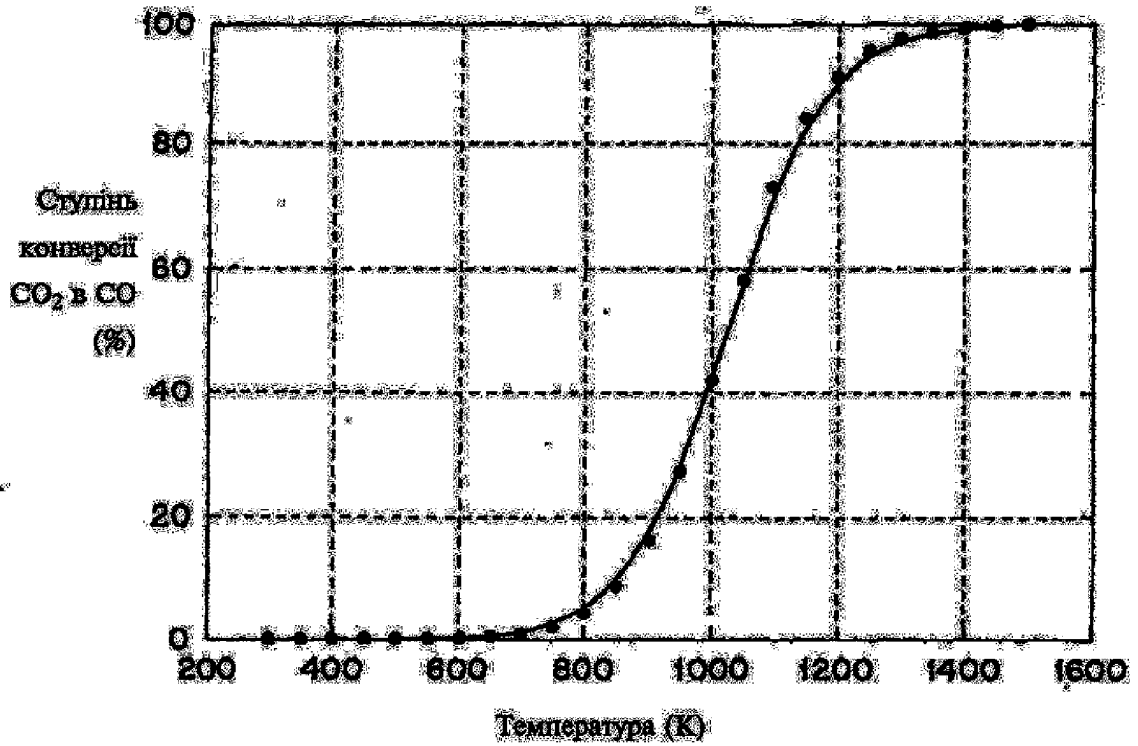
(ii) додання частково відновленої домішки до композиції різаного тютюну;

(iii) подавання одержаної композиції різаного тютюну, яка містить частково відновлену домішку, в машину для виготовлення сигарет для одержання тютюнового прутка; і

(iv) обгортання тютюнового прутка паперовою обгорткою для утворення сигарети.



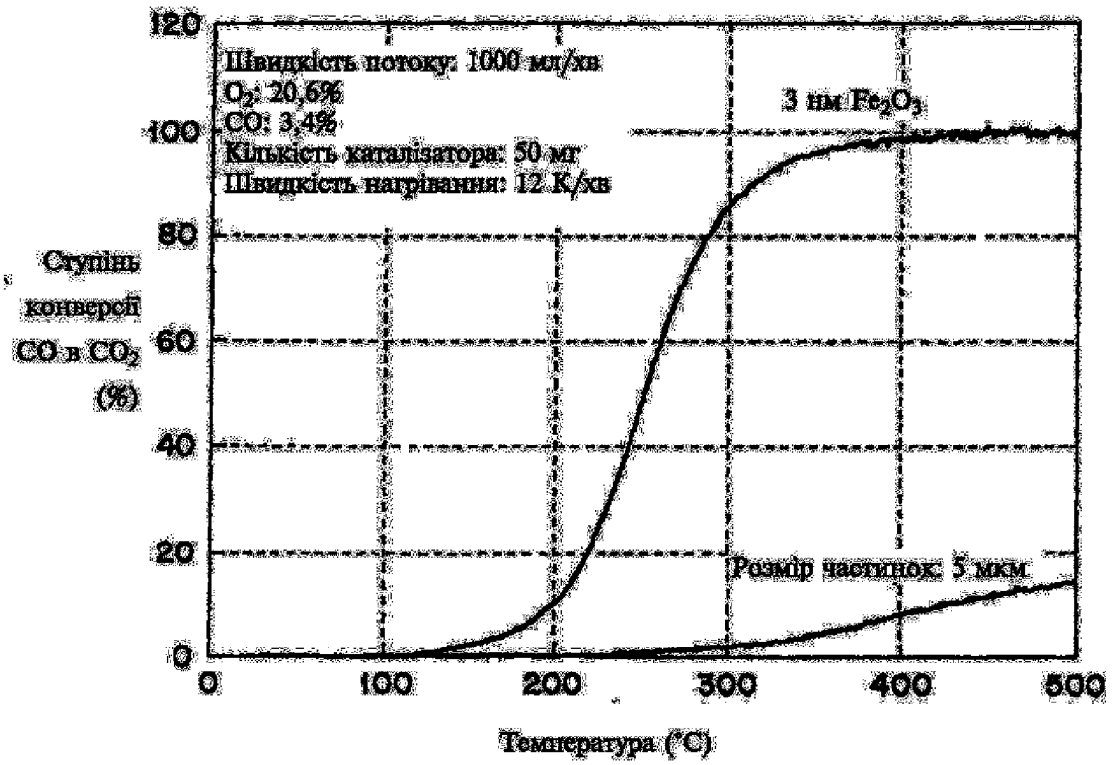
ФІГ. 1



ФІГ. 2

U A 8 2 0 6 3 C 2

U A 8 2 0 6 3 C 2

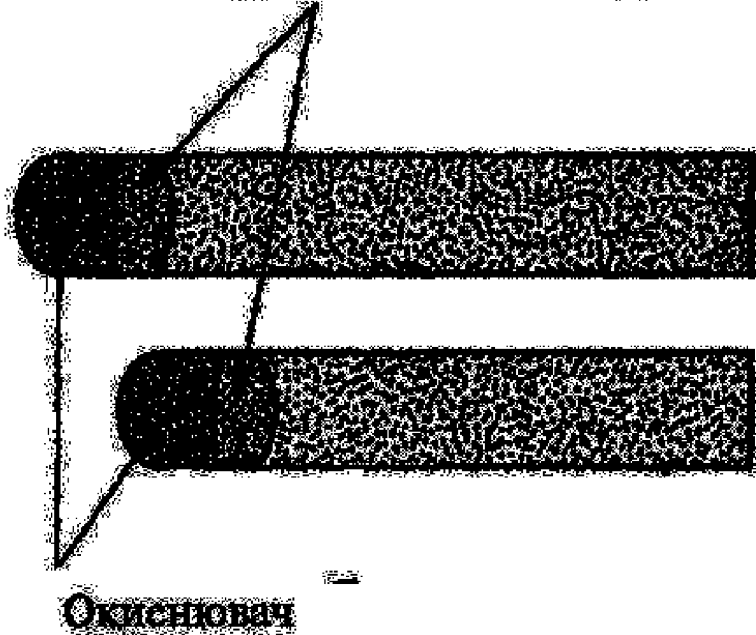


ФІГ. 3

U A 8 2 0 6 3 C 2

U A 8 2 0 6 3 C 2

Катализатор



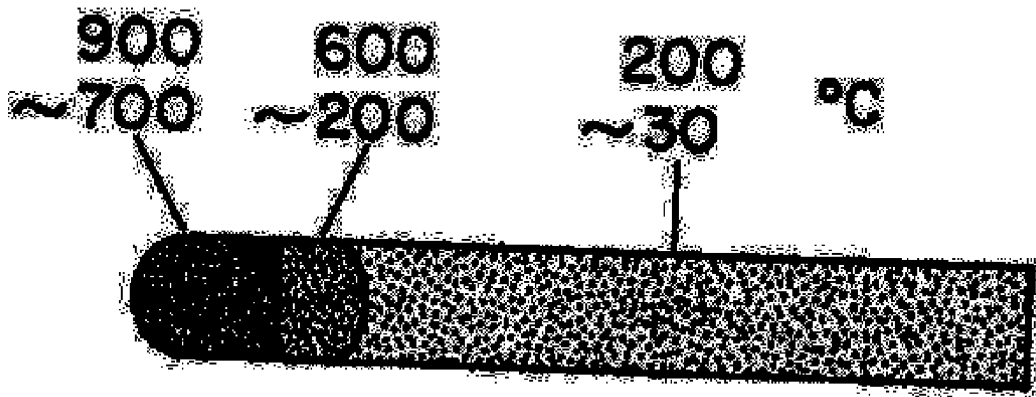
$\Delta H:$  8,5 кДж/моль при 23°C

-9,0 кДж/моль при 800°C

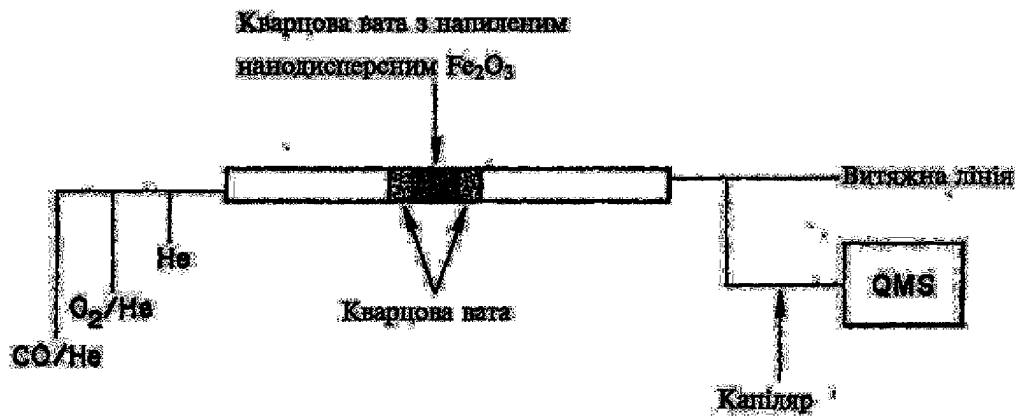
ФІГ. 4А

U A 8 2 0 6 3 C 2

U A 8 2 0 6 3 C 2



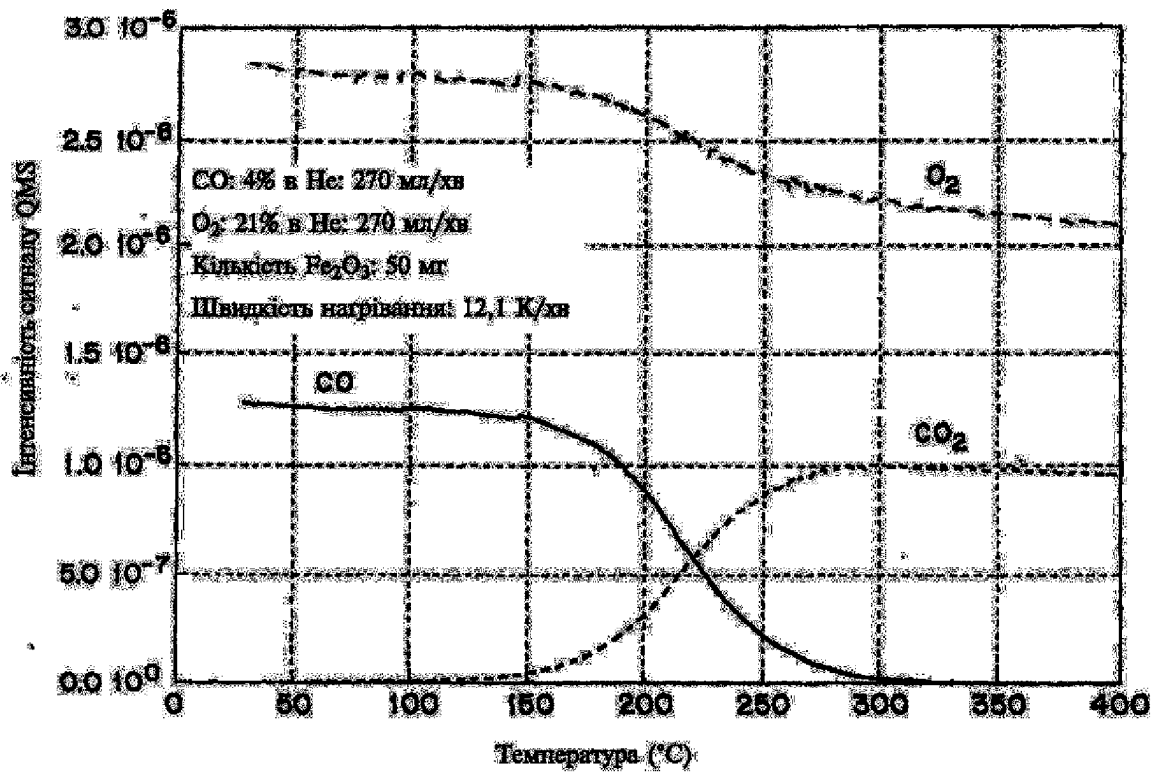
ФІГ. 4В



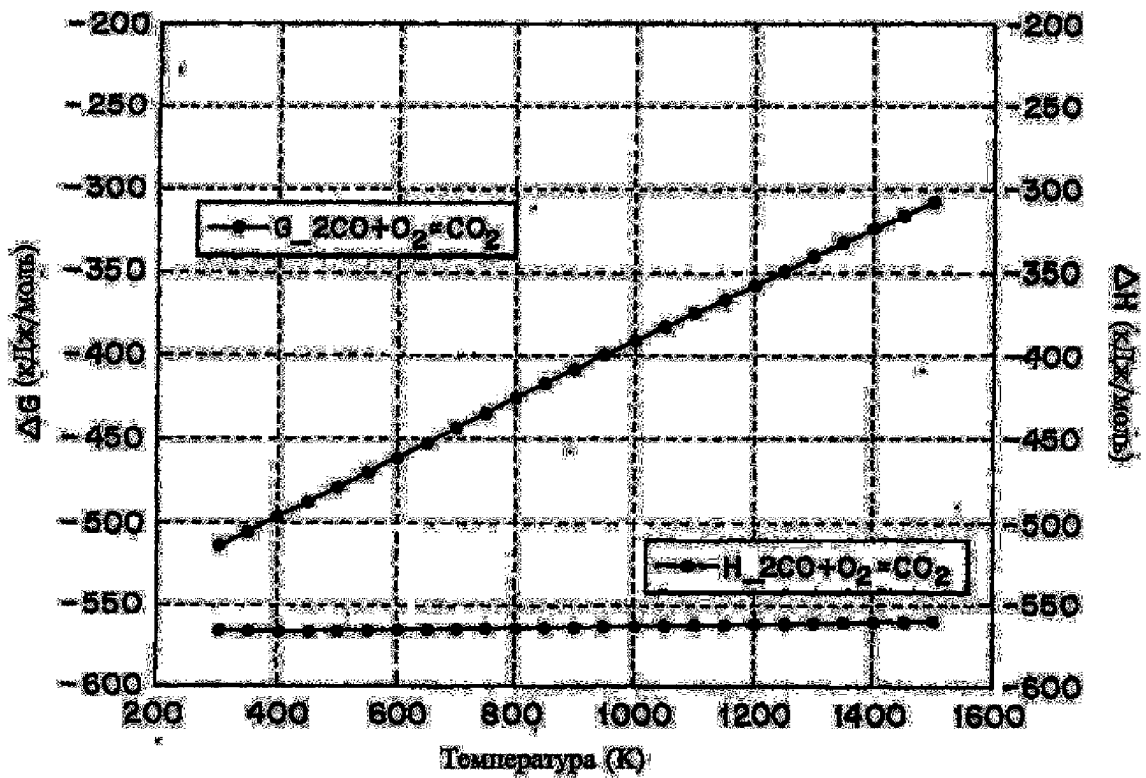
ФІГ. 5

U A 8 2 0 6 3 C 2

U A 8 2 0 6 3 C 2



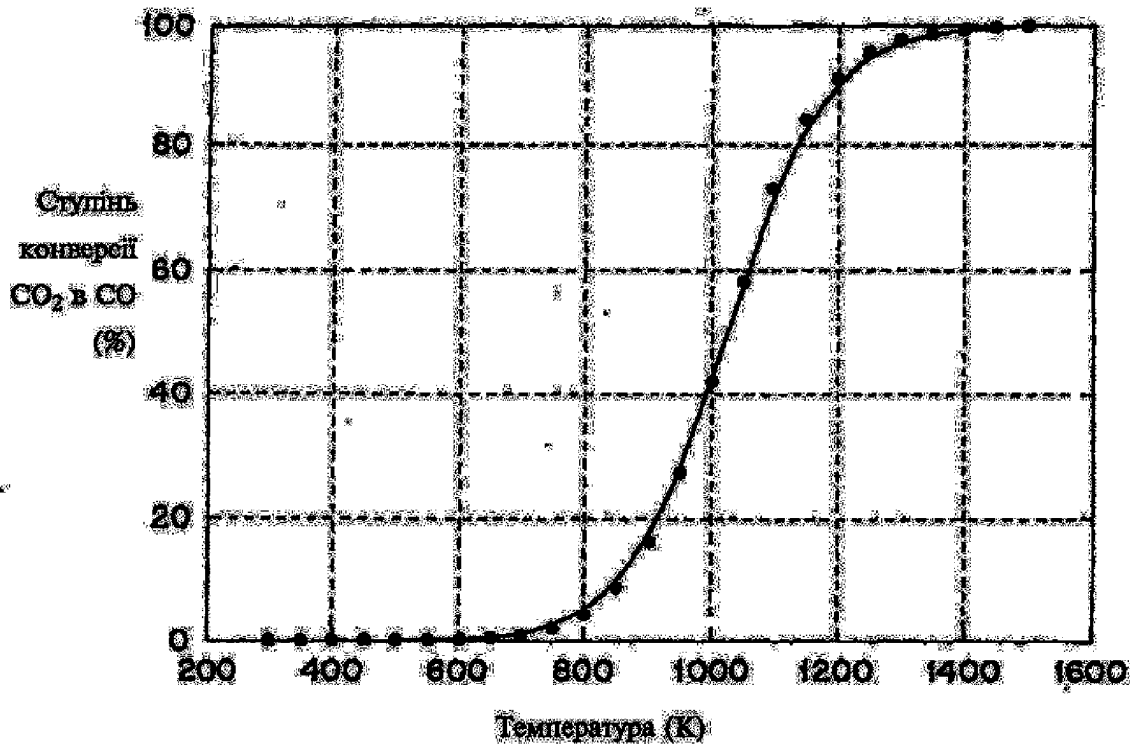
Фиг. 6



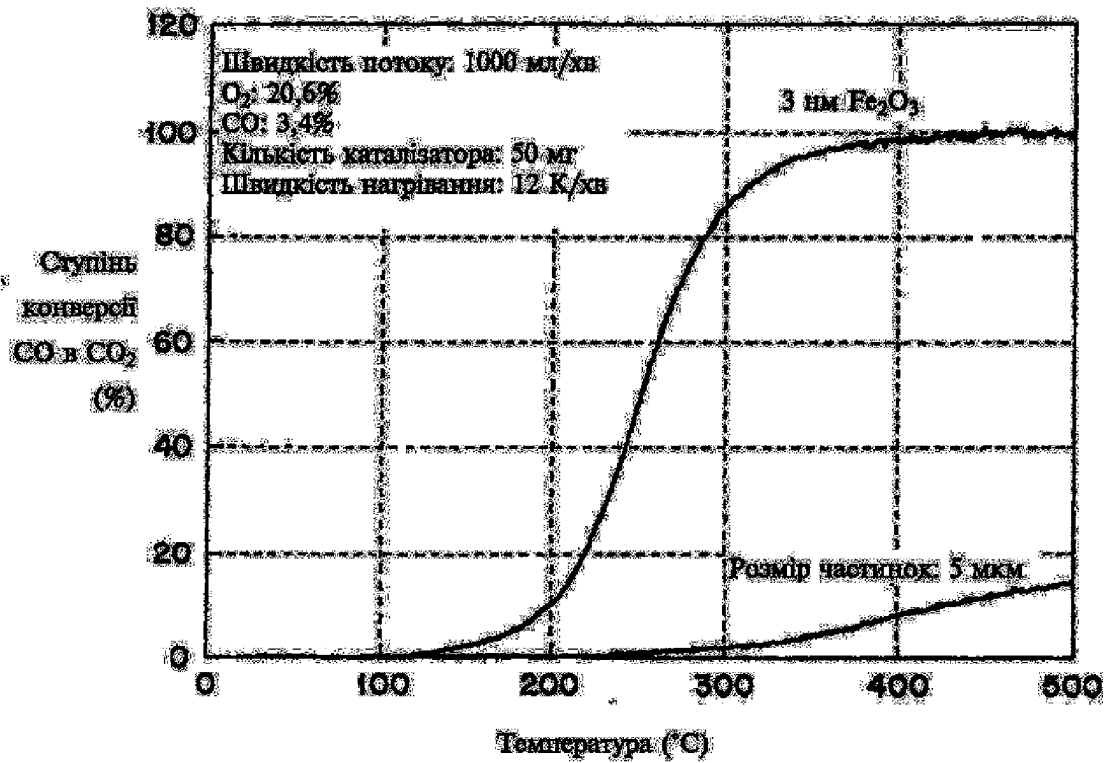
Фиг. 1

У А 8 2 0 6 3 С 2

У А 8 2 0 6 3 С 2



ФІГ. 2

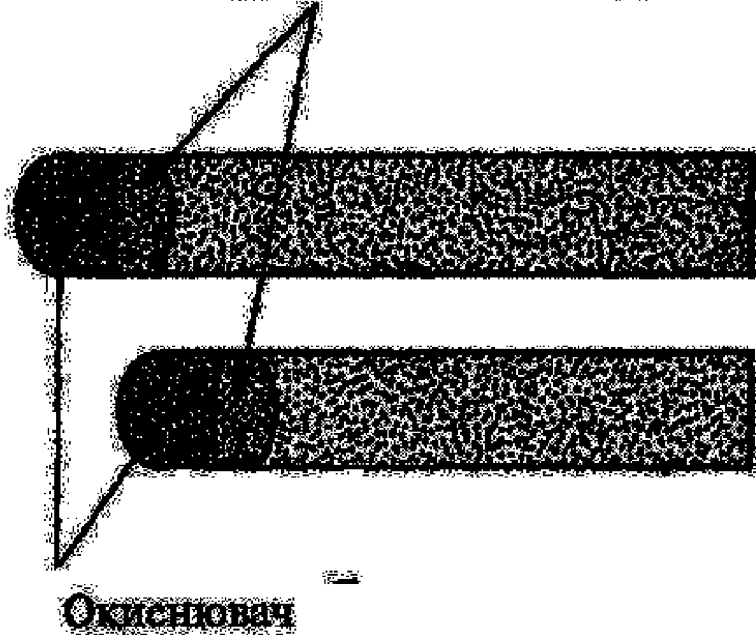


ФІГ. 3

U A 8 2 0 6 3 C 2

U A 8 2 0 6 3 C 2

Катализатор

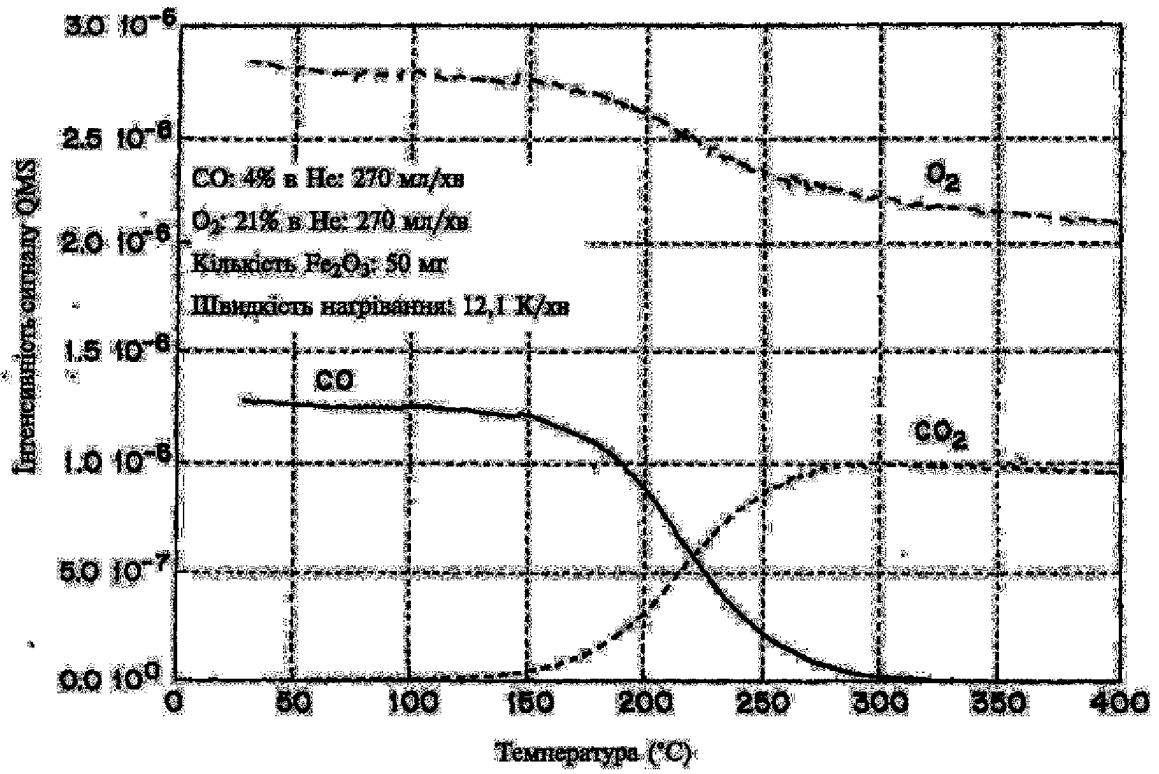


$\Delta H:$  8,5 кДж/моль при 23°C

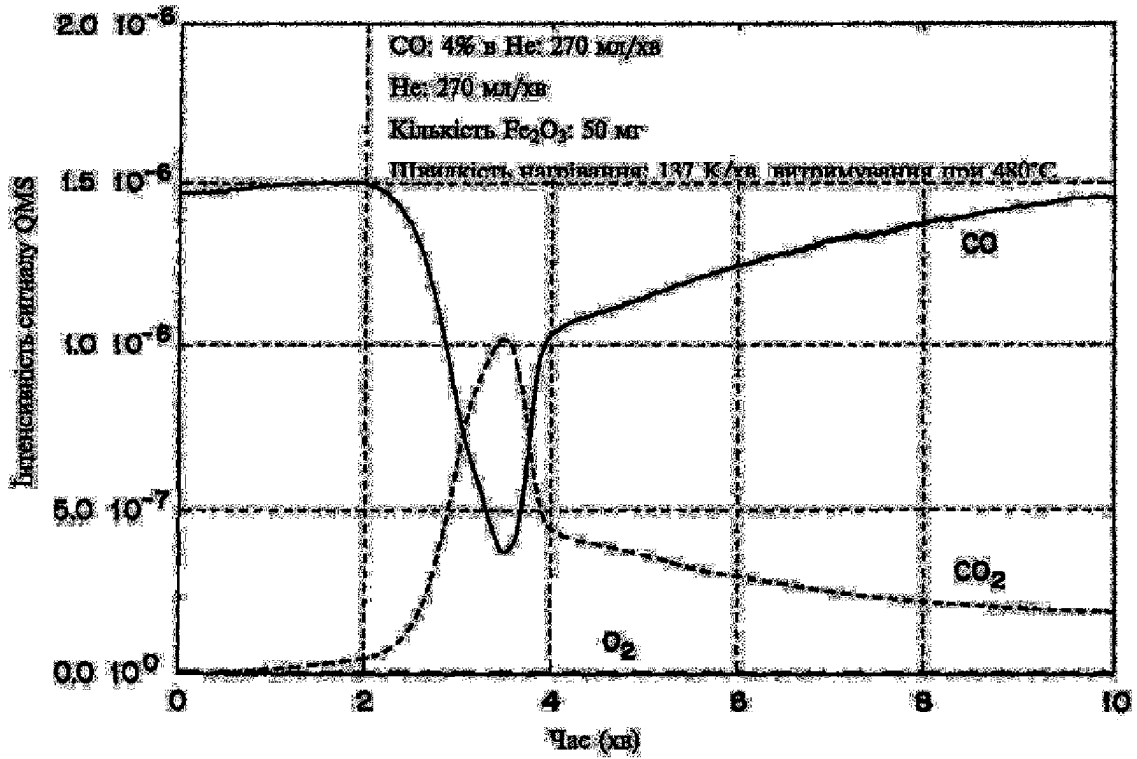
-9,0 кДж/моль при 800°C

ФІГ. 4А



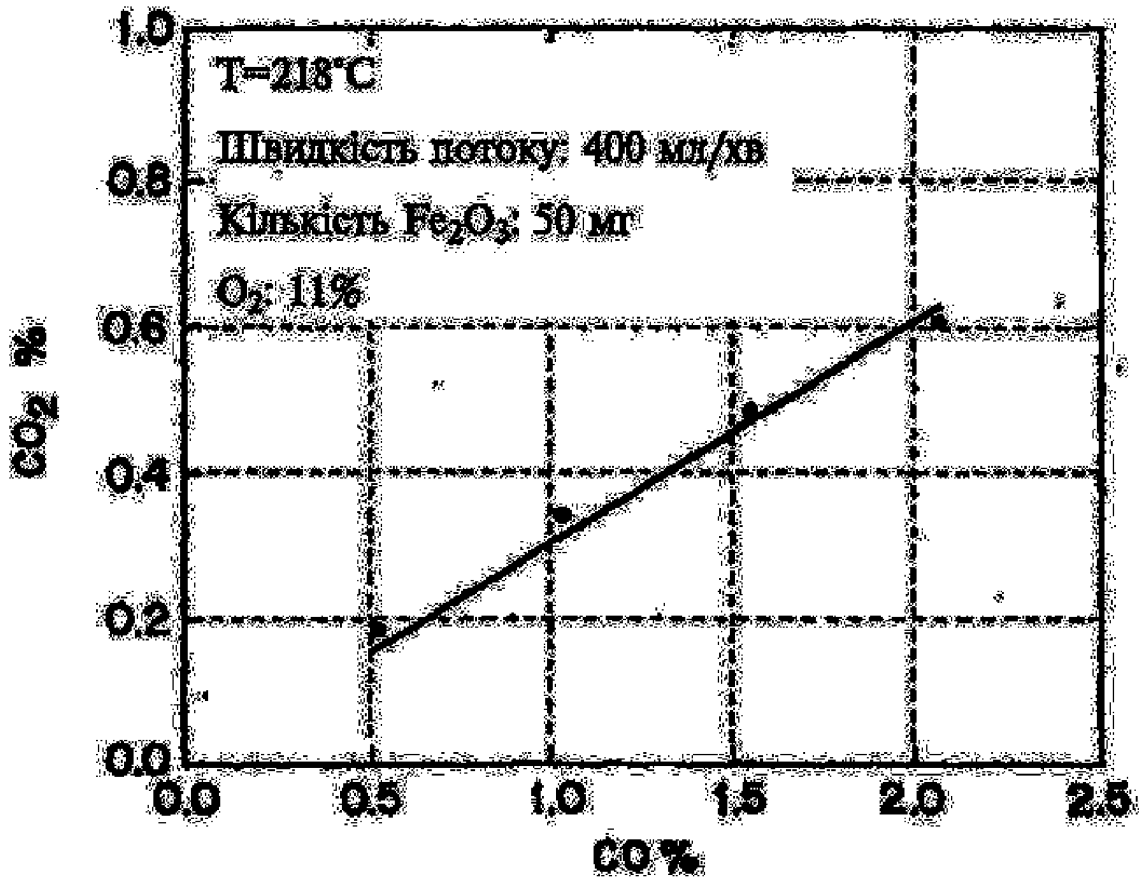


ФІГ. 6



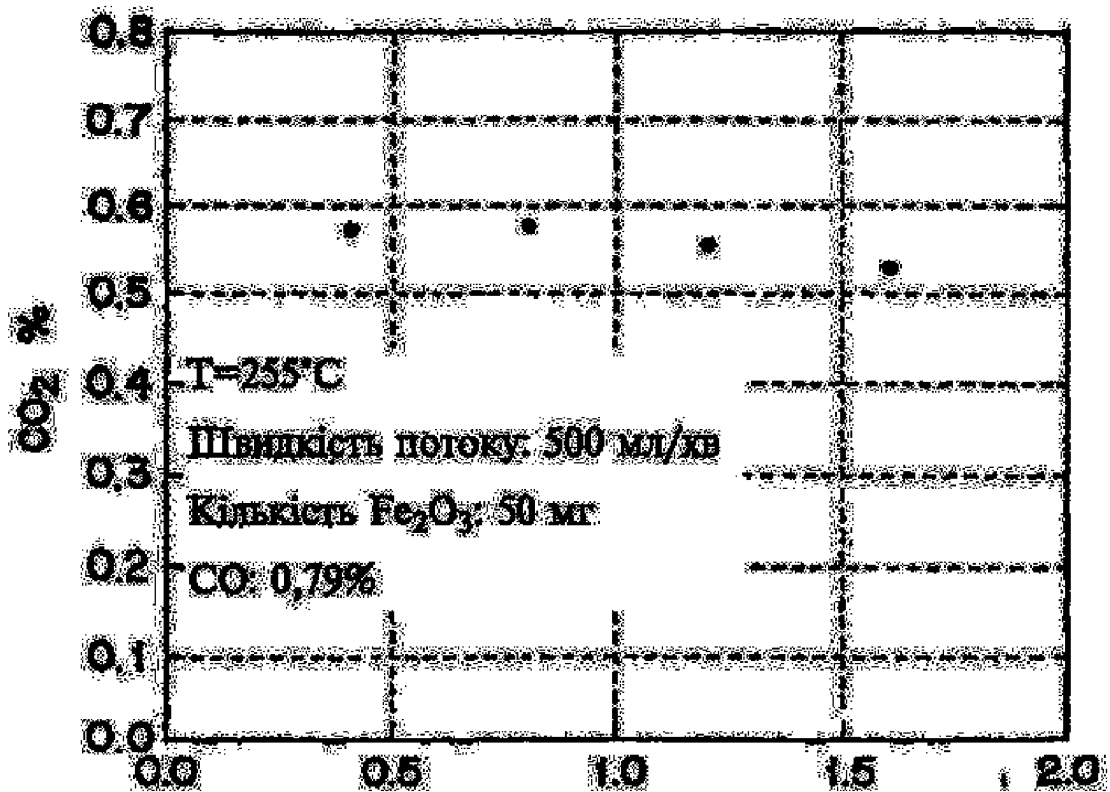
ФІГ. 7

UA 82063 C2

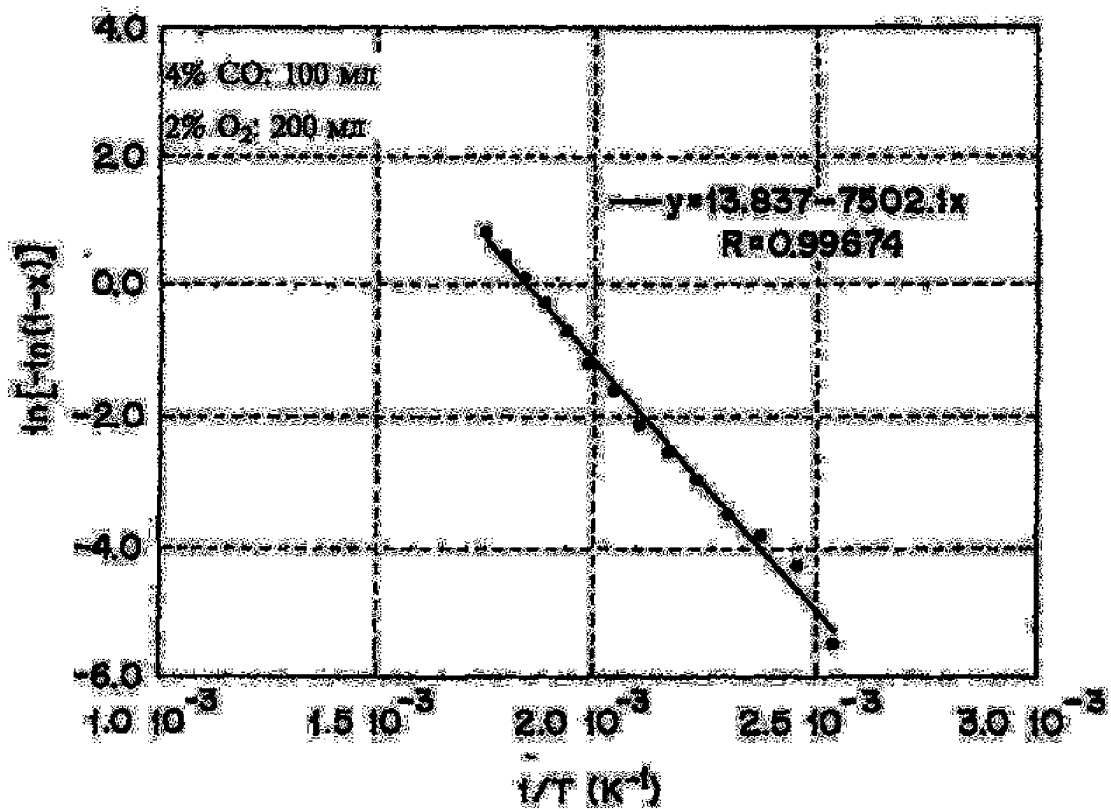


ФІГ. 8А

UA 82063 C2



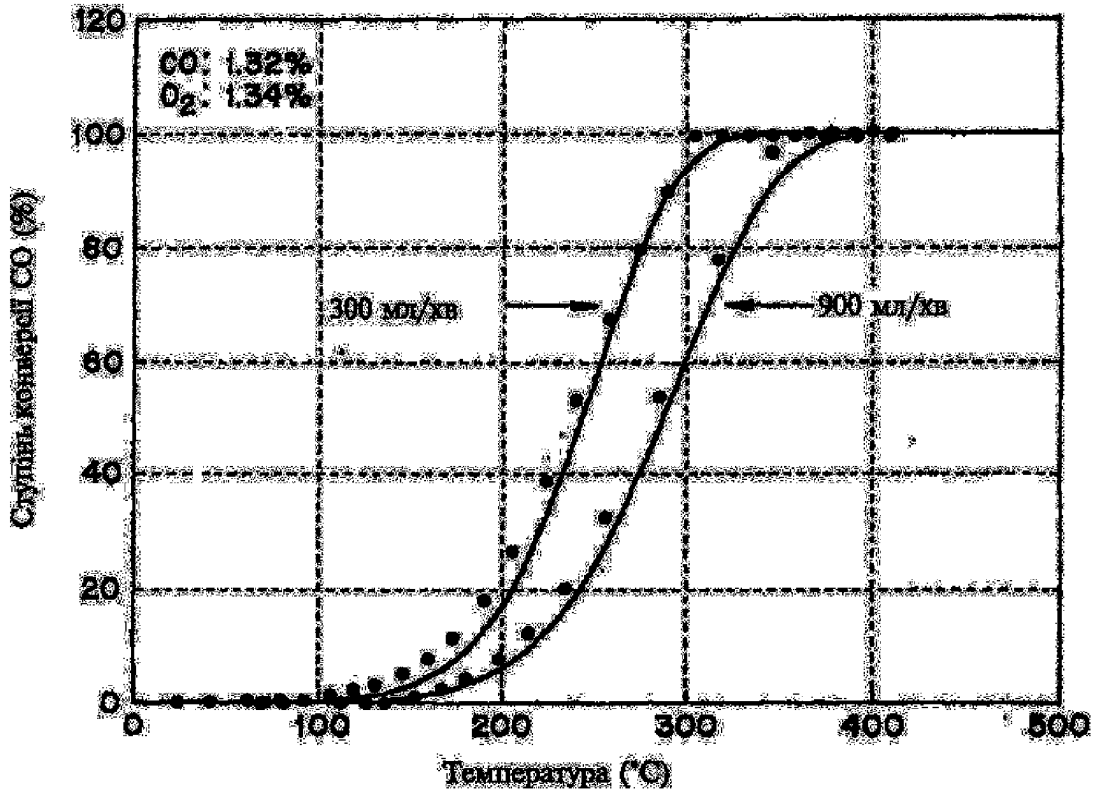
ФІГ. 8В



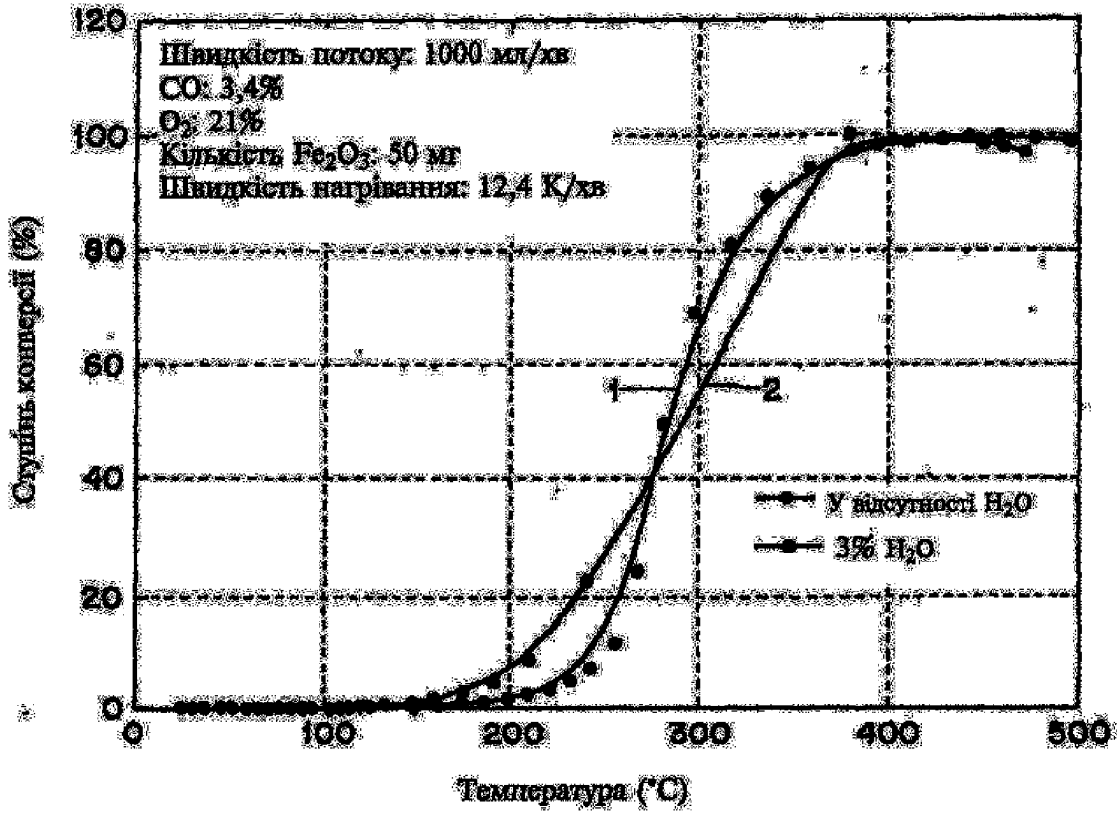
ФІГ. 9

U A 8 2 0 6 3 C 2

U A 8 2 0 6 3 C 2



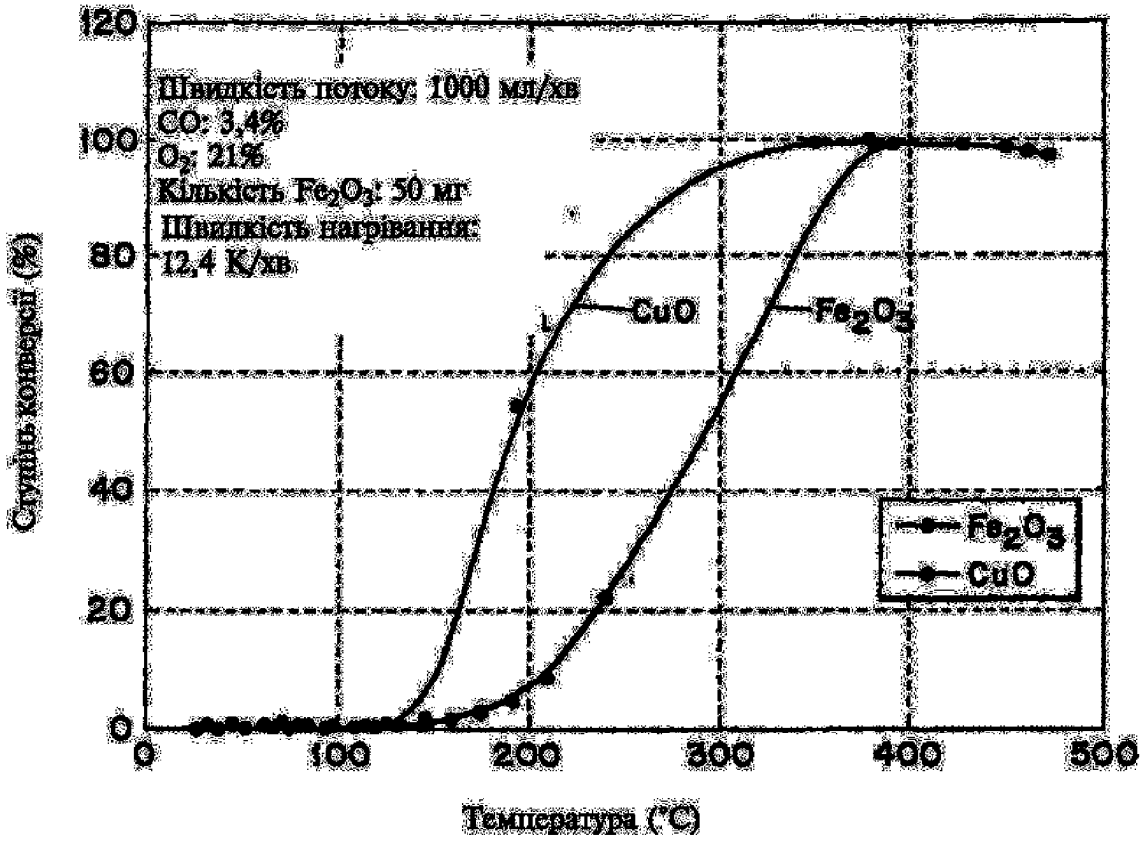
ФІГ. 10



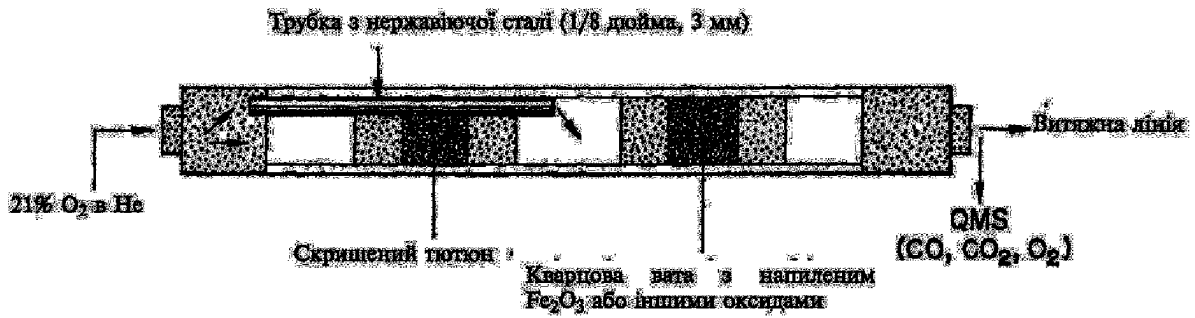
ФІГ. 11

У А 8 2 0 6 3 С 2

У А 8 2 0 6 3 С 2



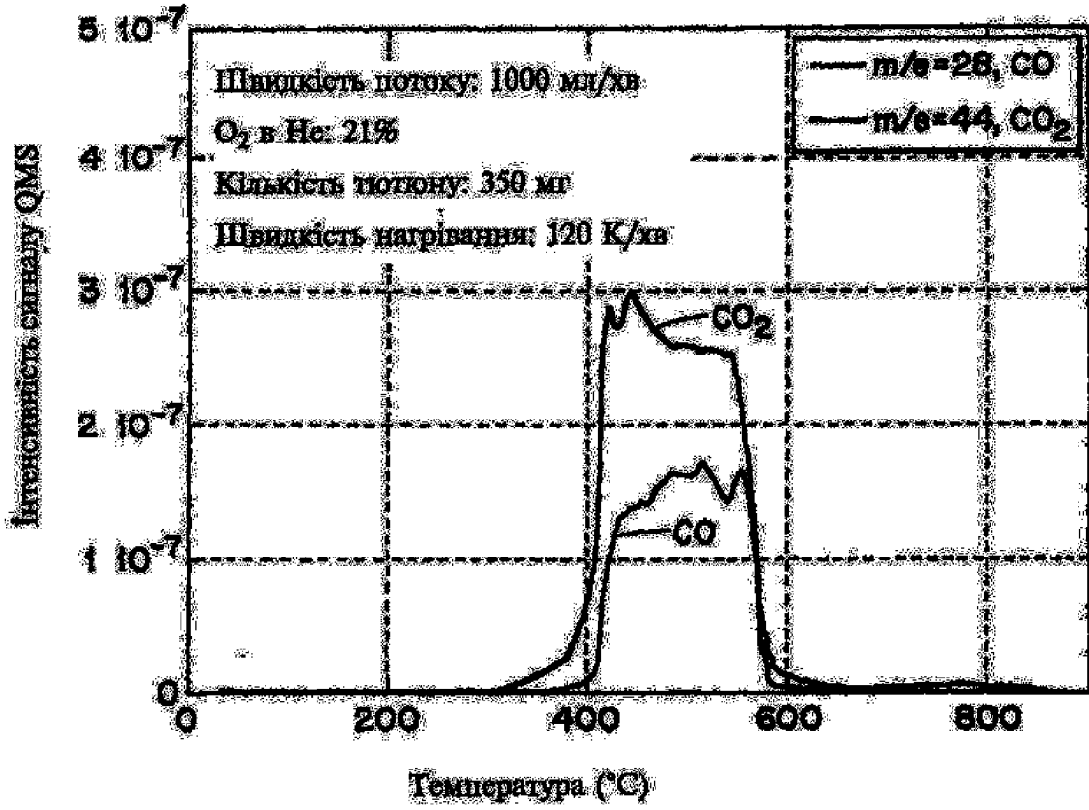
ФІГ. 12



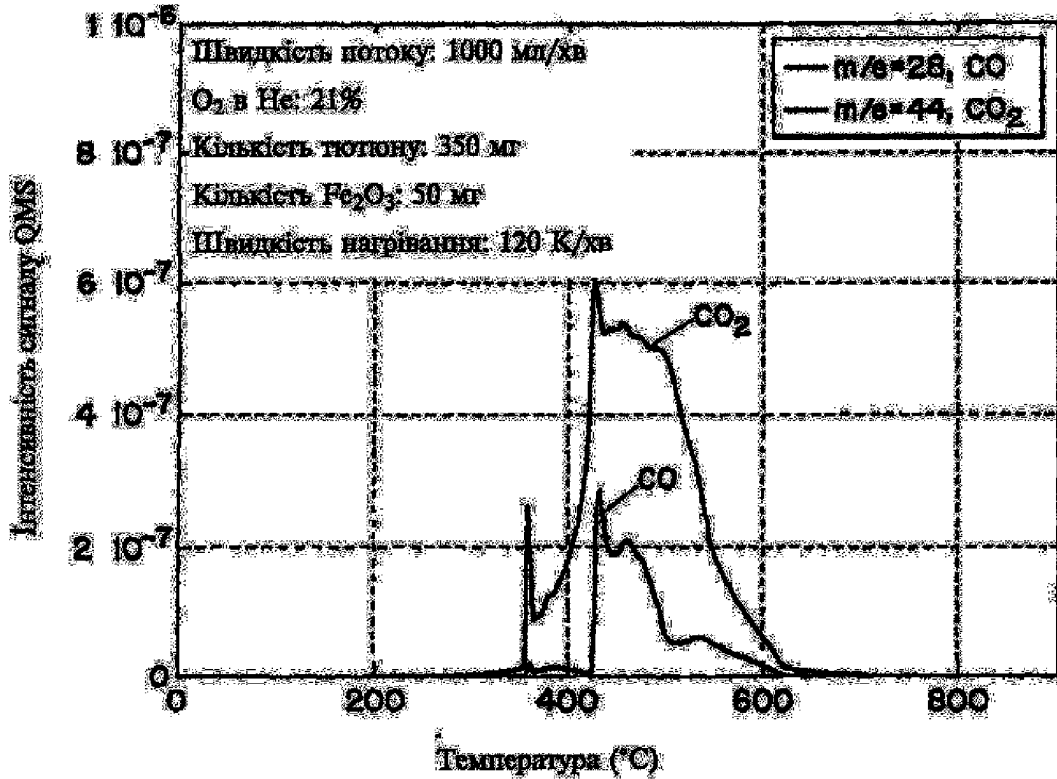
ФІГ. 13

U A 8 2 0 6 3 C 2

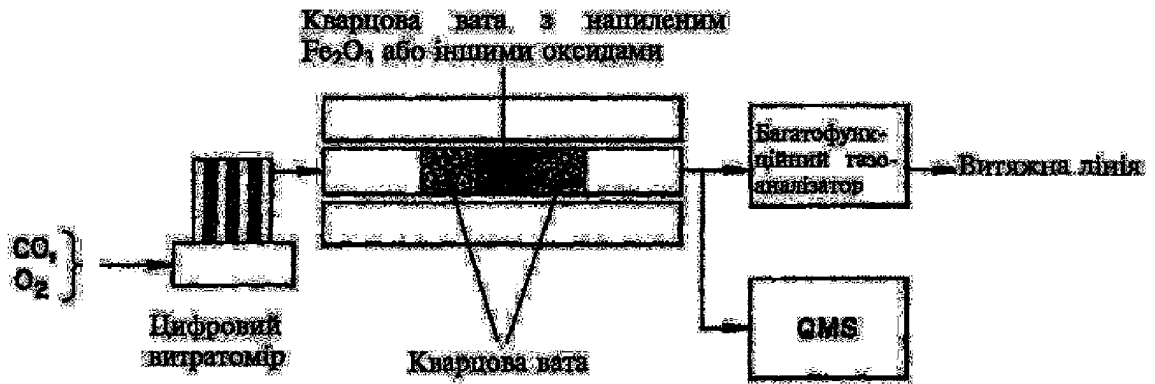
U A 8 2 0 6 3 C 2



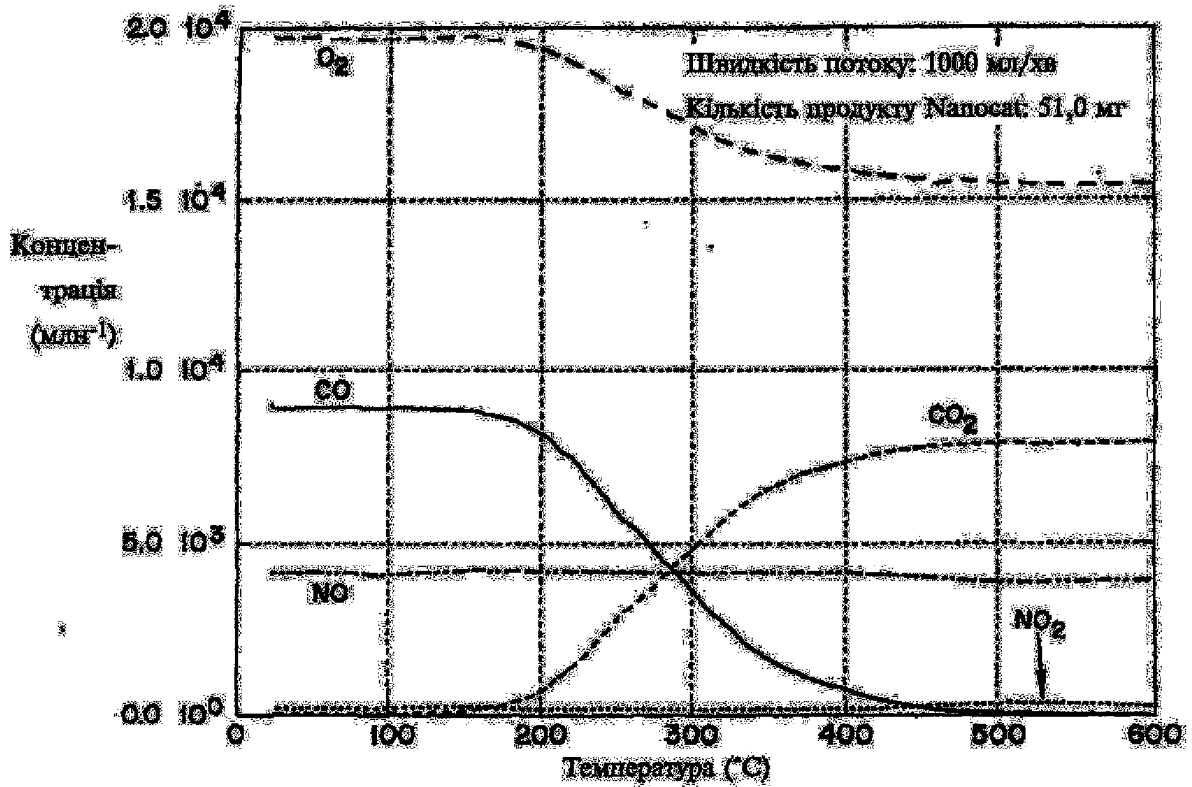
ФІГ. 14



ФІГ. 15



ФІГ. 16



ФІГ. 24

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2008, N 05, 11.03.2008. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.