



УКРАЇНА

(19) UA (11) 82107 (13) C2
(51) МПК (2006)
A24B 15/00
A24D 3/06 (2006.01)
B01J 23/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

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

1

(21) а200600255
(22) 10.06.2004
(24) 11.03.2008
(86) РСТ/ВВ2004/002180, 10.06.2004
(31) 10/460,631
(32) 13.06.2003
(33) US
(72) КОЛЛЕР КЕНТ Б., ДІВІ САРОДЖІНІ
(73) ФІЛІП МОРРІС ПРОДАКТС С.А.
(56) US 4317460, А, 02.03.1982
WO 03 020058, А, 13.03.2003
US 3292636, А, 20.12.1966
US 4524051, А, 18.06.1985
US 4450245, А, 22.05.1984

(57) 1. Сигарета, яка містить тютюн та каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю, причому каталізатор містить металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки, нанесені на частинки основи з великою питомою поверхнею, металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки містять метал, вибраний з групи: Cu, Zn, Co, Fe та їх суміші, частинки основи з великою питомою поверхнею містять мікросферичний силікагель та/або активоване вугілля, питома поверхня яких становить більше ніж $20 \text{ м}^2/\text{г}$.

2. Сигарета за п. 1, яка відрізняється тим, що містить різаний тютюн, причому каталізатор міститься у різаному тютюні.

3. Сигарета за пп. 1 або 2, яка відрізняється тим, що додатково має фільтр та сигаретний папір, і каталізатор міститься у фільтрі та/або у сигаретному папері.

4. Сигарета за будь-яким з пп. 1-3, яка відрізняється тим, що каталізатор містить від приблизно 0,1 до 25,0 % мас. наночастинок, нанесених на частинки основи з великою питомою поверхнею.

5. Сигарета за будь-яким з пп. 1-4, яка відрізняється тим, що частинки основи з великою питомою поверхнею одержано з колоїдного розчину.

6. Сигарета за будь-яким з пп. 1-5, яка відрізняється тим, що металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки мають

2

середній розмір частинок менше за приблизно 50 нм.

7. Сигарета за будь-яким з пп. 1-6, яка відрізняється тим, що металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки мають середній розмір частинок менше за приблизно 10 нм.

8. Сигарета за будь-яким з пп. 1-7, яка відрізняється тим, що питома поверхня частинок основи з великою питомою поверхнею становить від 20 до $2500 \text{ м}^2/\text{г}$.

9. Сигарета за будь-яким з пп. 1-8, яка відрізняється тим, що частинки основи з великою питомою поверхнею містять частинки міліметрового, мікрометрового, субмікрометрового та/або нанометрового розміру.

10. Сигарета за будь-яким з пп. 1-9, яка відрізняється тим, що металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки містять вуглець, що утворився при частковому розкладі металовмісного попередника та/або розчинника.

11. Сигарета за будь-яким з пп. 1-9, яка відрізняється тим, що металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки практично не містять вуглецю.

12. Сигарета за будь-яким з пп. 1-11, яка відрізняється тим, що металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки містять магнітні частинки.

13. Композиція різаного тютюну, яка містить тютюн та каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю, причому каталізатор містить металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки, нанесені на частинки основи з великою питомою поверхнею, металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки містять метал, вибраний з групи: Cu, Zn, Co, Fe та їх суміші, частинки основи з великою питомою поверхнею містять мікросферичний силікагель та/або активоване вугілля, питома поверхня яких становить більше ніж $20 \text{ м}^2/\text{г}$.

14. Композиція різаного тютюну за п. 13, яка відрізняється тим, що каталізатор містить від приблизно 0,1 до 25,0 % мас. наночастинок, нанесених на частинки основи з великою питомою поверхнею.

(13) C2

(11) 82107

(19) UA

15. Композиція різаного тютюну за пп. 13 або 14, яка **відрізняється** тим, що частинки основи з великою питомою поверхнею одержано з колоїдного розчину.
16. Композиція різаного тютюну за будь-яким з пп. 13-15, яка **відрізняється** тим, що металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки мають середній розмір частинок менше за приблизно 50 нм.
17. Композиція різаного тютюну за будь-яким з пп. 13-16, яка **відрізняється** тим, що металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки мають середній розмір частинок менше за приблизно 10 нм.
18. Композиція різаного тютюну за будь-яким з пп. 13-17, яка **відрізняється** тим, що питома поверхня частинок основи з великою питомою поверхнею становить від 20 до 2500 м²/г.
19. Композиція різаного тютюну за будь-яким з пп. 13-18, яка **відрізняється** тим, що частинки основи з великою питомою поверхнею містять частинки міліметрового, мікромметрового, субмікромметрового та/або нанометрового розміру.
20. Композиція різаного тютюну за будь-яким з пп. 13-19, яка **відрізняється** тим, що металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки містять вуглець, що утворився при частковому розкладі металовмісного попередника та/або розчинника.
21. Композиція різаного тютюну за будь-яким з пп. 13-19, яка **відрізняється** тим, що металеві

наночастинки та/або металооксидні наночастинки практично не містять вуглецю.

22. Композиція різаного тютюну за будь-яким з пп. 13-21, яка **відрізняється** тим, що металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки містять магнітні частинки.

23. Спосіб виготовлення сигарети за п. 1, який включає:

(i) додання каталізатора до різаного тютюну, сигаретного паперу та/або до фільтра для сигарети, причому каталізатор містить металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки, нанесені на частинки основи з великою питомою поверхнею, металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки містять метал, вибраний з групи: Cu, Zn, Co, Fe та їх суміші, частинки основи з великою питомою поверхнею містять мікросферичний силікагель та/або активоване вугілля, питома поверхня яких становить більше ніж 20 м²/г;

(ii) подавання різаного тютюну в сигаретну машину для формування тютюнового стовпчика;

(iii) обгортання тютюнового стовпчика паперовою обгорткою для формування тютюнового прутка і

(iv) приєднання фільтра до тютюнового прутка для формування сигарети.

24. Спосіб за п. 23, який **відрізняється** тим, що до різаного тютюну додають від 0,1 до 25,0 % мас. наночастинок, нанесених на частинки основи з великою питомою поверхнею.

Цей винахід стосується взагалі способів зниження вмісту таких компонентів, як монооксид вуглецю, в головному струмені диму сигарети при курінні. Більш конкретно, цей винахід стосується композицій скришеного тютюну, сигарет, способів виготовлення сигарет та способів куріння сигарет, які включають застосування нанодисперсних домішок, здатних зменшити кількість різноманітних компонентів у тютюновому димі.

У нижченаведеному описі зроблені посилання на окремі конструкції та способи, однак такі посилання не слід сприймати як визнання того, що ці конструкції та способи кваліфіковані як існуючий рівень техніки згідно з відповідними положеннями законодавства. Заявники зберігають за собою право продемонструвати, що жоден з об'єктів посилань не становить існуючий рівень техніки.

Вироби для куріння, такі як сигарети або сигари, утворюють головний струмінь диму під час затягування, а бічний струмінь диму під час статичного горіння. Одним зі складників як головного струменя диму, так і бічного струменя диму є монооксид вуглецю (CO). Вміст монооксиду вуглецю у димові бажано зменшувати.

Каталізатори, сорбенти, та/або окиснювачі для виробів для куріння описані у таких документах: [патент США №6,371,127, виданий на ім'я Снайдер (Snider)] та інших, патент США №6,286,516,

виданий на ім'я Боуен (Bowen) та інших, патент США №6,138,684, виданий на ім'я Ямадзакі (Yamazaki) та інших, патент США №5,671,758, виданий на ім'я Ронгвед (Rongved), патент США №5,386,838, виданий на ім'я Куїнсі III (Quincy, III) та інших, патент США №5,211,684, виданий на ім'я Шеннон (Shannon) та інших, патент США №4,744,374, виданий на ім'я Деффебез (Deffeves) та інших, патент США №4,453,553, виданий на ім'я Кон (Cohn), патент США №4,450,847, виданий на ім'я Оуенс (Owens), патент США №4,182,348, виданий на ім'я Зеєхофер (Seehofer) та інших, патент США №4,108,151, виданий на ім'я Мартін (Martin) та інших, патент США №3,807,416, а також патент США №3,720,214. Опубліковані заявки WO 02/24005, WO 87/06104, WO 00/40104 та публікації патентних заявок США 2002/0002979 A1, 2003/0037792 A1 та 2002/0062834 A1] також мають відношення до каталізаторів, сорбентів та/або окиснювачів.

Описане застосування заліза та/або оксиду заліза у тютюнових виробах [наприклад, у патентах США №4,197,861; №4,489,739 та №5,728,462]. Оксид заліза описаний як барвник [наприклад, у патентах США №4,119,104; №4,195,645; №5,284,166], а також як регулятор горіння [наприклад, у патентах США №3,931,824; №4,109,663 та №4,195,645] і застосований з

метою поліпшення смаку, кольору та/або зовнішнього вигляду [наприклад, у патентах США №6,095,152; №5,598,868; №5,129,408; №5,105,836 та №5,101,839].

Незважаючи на удосконалення, проведені до цього часу, залишається потреба у вдосконаленні та підвищенні ефективності композицій та способів зменшення кількості монооксиду вуглецю у головному струмені диму виробу для куріння під час куріння.

Пропонуються композиції скришеного тютюну, сигаретний папір, фільтри для сигарет, сигарети, способи виготовлення сигарет та способи куріння сигарет із каталізаторами для конверсії монооксиду вуглецю у діоксид вуглецю.

Один із варіантів винаходу пропонує композицію скришеного тютюну, яка містить тютюн та каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю, причому згаданий каталізатор містить металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки, нанесені на частинки основи з великою питомою поверхнею.

Інший варіант здійснення винаходу пропонує сигарету, яка містить скришений тютюн, причому цей скришений тютюн містить каталізатор, здатний конвертувати монооксид вуглецю в діоксид вуглецю, причому згаданий каталізатор містить металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки, нанесені на частинки основи з великою питомою поверхнею. Факультативно згадана сигарета може додатково включати фільтр, причому згаданий каталізатор диспергований на та/або у матеріалі фільтра. Ще один варіант здійснення винаходу пропонує фільтр для сигарети, який містить каталізатор, здатний конвертувати монооксид вуглецю в діоксид вуглецю, причому згаданий каталізатор містить металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки, нанесені на частинки основи з великою питомою поверхнею.

Сигарети, виготовлені за цим винаходом, за варіантом, якому віддають перевагу, містять до приблизно 200мг згаданого каталізатора на одну сигарету, за варіантом, якому віддають більшу перевагу, від приблизно 10мг до приблизно 100мг каталізатора на одну сигарету. За варіантом, якому віддають перевагу, каталізатор утворюється до куріння сигарети.

Ще один варіант здійснення винаходу пропонує спосіб виготовлення сигарети, який включає (i) додання каталізатора до скришеного тютюну, причому згаданий каталізатор містить металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки, нанесені на частинки основи з великою питомою поверхнею; (ii) подавання згаданого скришеного тютюну в сигаретну машину для формування тютюнового прутка; і (iii) обгортання тютюнового прутка паперовою обгорткою для формування сигарети.

У варіанті здійснення, якому віддають перевагу, згадані металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки містять метали та металоїди, високоплавкі метали та перехідні, жаростійкі, рідкоземельні та благородні метали групи IIIB та групи IVB, наприклад, В, Mg, Al, Si, Ti,

Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Ce, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au та їх суміші, а частинки основи з великою питомою поверхнею включають мікросферичний силікагель, активне вугілля, молекулярні сита, оксид магнію, оксид алюмінію, оксид кремнію, оксид титану, оксид цирконію, оксид заліза, оксид кобальту, оксид нікелю, оксид міді, оксид ітрію, факультативно легований цирконієм, оксид магнію, факультативно легований паладієм, оксид церію та їх суміші.

За іншим варіантом здійснення, якому віддають перевагу, згадані металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки містять Cu, Zn, Co, Fe та/або Au, а частинки основи з великою питомою поверхнею включають мікросферичний силікагель, оксид заліза та/або активне вугілля в кількості, достатній для ефективної конверсії щонайменше приблизно 10% монооксиду вуглецю, за варіантом, якому віддають більшу перевагу, щонайменше приблизно 25% монооксиду вуглецю, в діоксид вуглецю. Наприклад, каталізатор може містити від приблизно 0,1% (мас.) до 25% (мас.) наночастинок Cu, Zn, Co та/або Fe, нанесених на частинки основи з великою питомою поверхнею.

За одним способом, сигарету виготовляють шляхом поєднання металовмісної сполуки-попередника з розчинником для одержання розчину металовмісного попередника, поєднання розчину металовмісного попередника з частинками основи з великою питомою поверхнею для одержання суміші, нагрівання згаданої суміші до температури, достатньої для термічного розкладу металовмісного попередника з утворенням наночастинок у та/або на частинках основи з великою питомою поверхнею та висушування згаданої суміші. Факультативно можна додавати дисперсію наночастинок до розчину металовмісного попередника.

0015 Наночастинки можуть мати середній розмір, менший за приблизно 100 нм, за варіантом, якому віддають перевагу, менший за приблизно 50 нм, за варіантом, якому віддають більшу перевагу, менший за приблизно 10 нм, за варіантом, якому віддають найбільшу перевагу, менший за приблизно 7 нм. Наночастинки можуть також містити вуглець, що утворюється при частковому розкладі органічних або неорганічних сполук, присутніх у металовмісному попереднику та/або в розчиннику. Перевагу віддають наночастинкам, які практично не містять вуглецю. Металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки можуть включати магнітні частинки. Частинки основи з великою питомою поверхнею у варіантах, яким віддають перевагу, можуть мати питому поверхню від приблизно 20м²/г до 2500м²/г і можуть включати частинки міліметрового, мікрометрового, субмікрометрового та/або нанометрового розміру.

За іншим способом, металовмісними попередниками можуть бути один або кілька β-дикетонатів металів, діонатів металів, оксалатів металів та гідроксидів металів, а метал у складі металовмісного попередника може містити щонайменше один елемент, вибраний з групи, яку

складають B, Mg, Al, Si, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Ce, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt та Au. Розчинник може містити щонайменше один із перелічених нижче матеріалів: дистильовану воду, метиловий спирт, етиловий спирт, хлороформ, альдегіди, кетони, ароматичні вуглеводні та їх суміші. За варіантом, якому віддають перевагу, суміш нагрівають до температури від приблизно 200°C до 400°C. Наночастинки переважно осаджуються у порожнинах, порах та/або на поверхні частинок основи з великою питомою поверхнею. Розмір пор в основі з великою питомою поверхнею може бути меншим за приблизно 50нм.

Частинки основи з великою питомою поверхнею можуть утворюватися з колоїдних розчинів і можуть містити оксид магнію, оксид алюмінію, оксид кремнію, оксид титану, оксид ітрію, оксид цирконію та/або оксид церію та їх суміші, при цьому концентрація колоїдів у колоїдному розчині може становити від приблизно 10% (мас.) до 60% (мас.). В'язкість колоїдного розчину можна підвищити шляхом зміни pH розчину. Стадія підвищення в'язкості колоїдного розчину може включати додання до цього розчину розбавленої кислоти або розбавленої основи. Розбавлена кислота може включати HCl. За способом, якому віддають перевагу, в'язкість колоїдного розчину перед стадією нагрівання суміші підвищують для утворення гелю. За варіантом, якому віддають перевагу, гель промивають. Стадія висушування суміші може включати сушіння на повітрі.

Ще один варіант здійснення винаходу пропонує спосіб куріння описаної вище сигарети, який включає запалювання сигарети для утворення диму та просмокування диму через сигарету, причому під час куріння сигарети вищезгаданий каталізатор перетворює монооксид вуглецю у діоксид вуглецю.

На Фіг.1-4 показано одержані методом просвічувальної електронної мікроскопії (ТЕМ) зображення каталізатора, одержаного за одним із варіантів здійснення винаходу, де наночастинки золота осаджено на основу з оксиду заліза.

Фіг.5 ілюструє температурну залежність вільної енергії Гіббса та ентальпії реакції окиснення монооксиду вуглецю у діоксид вуглецю.

Фіг.6 ілюструє температурну залежність ступеня конверсії діоксиду вуглецю у монооксид вуглецю.

На Фіг.7 ілюстровано зіставлення каталітичної активності наночастинок Fe_2O_3 (надтонкого оксиду заліза (SFIO) NANOCAT[®] фірми MACH I, Inc., King of Prussia, PA), які мають середній розмір приблизно 3нм, та порошку Fe_2O_3 (фірми Aldrich Chem. Co.) із середнім розміром частинок приблизно 5мкм.

На Фіг.8 показано температурну залежність ступенів конверсії, які забезпечуються наночастинами CuO та Fe_2O_3 як каталізаторами окиснення монооксиду вуглецю киснем з утворенням діоксиду вуглецю.

Цей винахід пропонує композиції скришеного тютюну, сигаретний папір, матеріал фільтра для

сигарет, сигарети, способи виготовлення сигарет та способи куріння сигарет, які включають застосування каталізаторів, що містять металеві наночастинки та/або металооксидні наночастинки на частинках основи з великою питомою поверхнею, здатні перетворювати монооксид вуглецю у діоксид вуглецю.

"Куріння" сигарети означає нагрівання або спалювання сигарети для утворення диму, який може просмокуватися через сигарету. Як правило, куріння сигарети включає запалювання одного кінця сигарети і, тим часом як тютюн, що міститься в сигареті, вступає в реакцію горіння, всмоктування сигаретного диму через кінець сигарети, що вставляється в рот. Сигарету можна також курити іншими способами. Наприклад, сигарету можна курити шляхом нагрівання сигарети та/або нагрівання із застосуванням електричних нагрівальних пристроїв, як описано в [патентах США №6,053,176; №5,934,289; №5,591,368 та №5,322,075].

Термін "головний струмінь" диму означає суміш газів, що проходить крізь тютюновий пруток та виходить з боку фільтра, тобто кількість диму, що виходить або просмокується з кінця сигарети, який вставляється в рот під час куріння сигарети.

Чинниками, що впливають на утворення та реакції монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю, окрім компонентів тютюну, є температура та концентрація кисню, загальна кількість монооксиду вуглецю, що утворюється під час куріння, визначається комбінацією трьох основних джерел: термічного розкладу (приблизно 30%), згоряння (приблизно 36%) та відновлення діоксиду вуглецю обвугленим тютюном (щонайменше 23%). Утворення монооксиду вуглецю шляхом термічного розкладу, яке регулюється значною мірою хімічною кінетикою, починається при температурі приблизно 180°C і закінчується приблизно при 1050°C. Утворення монооксиду та діоксиду вуглецю під час згоряння регулюється значною мірою дифузією кисню до поверхні (k_a) та через посередництво реакції на поверхні (k_b). При 250°C k_a та k_b приблизно однакові. При 400°C реакція починає регулюватися дифузією. Нарешті, відновлення діоксиду вуглецю обвугленим тютюном або активним вугіллем відбувається при температурах від приблизно 390°C і вище.

Під час куріння в сигареті існують три різні зони: зона згоряння, зона піролізу/дистиляції і зона конденсації/фільтрації. Не розглядаючи теоретичні проблеми, заявник зазначає, що, на його думку, каталізатори, які містять металеві та/або металооксидні наночастинки на частинках основи з великою питомою поверхнею, можуть впливати на різноманітні реакції, які протікають у різних зонах сигарети під час куріння.

По-перше, зона згоряння є зоною горіння сигарети, яка утворюється під час куріння сигарети, звичайно при запаленому кінці сигарети. Температура у зоні згоряння лежить у межах від приблизно 700°C до приблизно 950°C, а швидкість нагрівання може досягати 500°C/с. Концентрація кисню в зоні згоряння є низькою, оскільки кисень при згорянні тютюну витрачається на утворення

монооксиду вуглецю, діоксиду вуглецю, водяної пари та різноманітних органічних сполук. Низька концентрація кисню спільно з високою температурою спричиняє відновлення діоксиду вуглецю обвугленим тютюном до монооксиду вуглецю. В цій зоні каталізатор може зумовити конверсію монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю як за каталітичним, так і за окиснювальним механізми. Зона згоряння є сильно екзотермічною, і тепло, що вивільнюється, переноситься у зону піролізу/дистиляції.

Зоною піролізу є зона за зоною згоряння, де температура лежить у межах від приблизно 200°C до приблизно 600°C. В зоні піролізу утворюється найбільша частка монооксиду вуглецю та оксиду азоту. Основною реакцією в цій зоні є піроліз (тобто термічний розклад) тютюну, при якому за рахунок тепла, що вивільнюється в зоні згоряння, утворюються монооксид вуглецю, діоксид вуглецю, компоненти диму, активне вугілля та/або вуглець. В цій зоні присутня певна кількість кисню, отже, згаданий каталізатор може діяти як каталізатор окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю. Ця каталітична реакція починається при 150°C, а максимальна її активність досягається приблизно при 300°C.

У зоні конденсації/фільтрації температура лежить у межах від температури оточуючого середовища до приблизно 150°C. Основним процесом у цій зоні є конденсація/фільтрація компонентів диму. Із сигарети дифундують певні кількості монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю, а в сигарету дифундує певна кількість кисню. Парціальний тиск кисню в зоні конденсації/фільтрації, як правило, не досягає рівня його в атмосфері.

Каталізатор містить металеві та/або металооксидні наночастинки, нанесені на частинки основи з великою питомою поверхнею. Частинки основи з великою питомою поверхнею можуть включати пористі гранули та мікросфери, які можуть містити або не містити з'єднані між собою пори, що простираються від одної поверхні частинки до другої. Крім того, частинки основи з великою питомою поверхнею можуть включати частинки нанометрового розміру. У варіантах, яким віддають перевагу, основа з великою питомою поверхнею включає частинки, що мають питому поверхню понад приблизно 20 м²/г, за варіантом, якому віддають перевагу, понад 50 м²/г. Основа може бути каталітичною основою.

Наночастинки є класом матеріалів, відмінною рисою яких є те, що їх середній діаметр, розмір частинки або іншого структурного домену є меншим за приблизно 100 нм. Наночастинки можуть мати середній розмір, менший за приблизно 100 нм, за варіантом, якому віддають перевагу, менший за приблизно 50 нм, за варіантом, якому віддають більшу перевагу, менший за приблизно 10 нм і за варіантом, якому віддають найбільшу перевагу, менший за приблизно 7 нм. Наночастинки мають дуже великі значення відношення поверхні до об'єму і, як наслідок, вони є сприятливими для застосування як каталізatori.

Синергічна комбінація каталітично активних наночастинок із каталітично активною основою з великою питомою поверхнею може забезпечити підвищену ефективність каталізатора. Таким чином, наночастинки, нанесені на основу з великою питомою поверхнею, мають ту перевагу, що уможливають застосування малих кількостей каталізатора для каталізу, наприклад, окиснення СО до СО₂.

Каталізатор містить металеві та/або металооксидні частинки, нанесені на основу з великою питомою поверхнею. Ця основа може містити частинки неорганічних оксидів, наприклад, мікросферичний силікагель, молекулярні сита, оксид магнію, оксид алюмінію, оксид кремнію, оксид титану, оксид цирконію, оксид заліза, оксид кобальту, оксид нікелю, оксид міді, оксид ітрію, факультативно легований цирконієм, оксид магнію, факультативно легований паладієм, оксид церію та їх суміші. Основа може містити також частинки активного вугілля, наприклад, вугілля типу PICA (продукт фірми PICA carbon, Levallois, Франція). Перевагу віддають основам, які характеризуються вимірними за методом БЕТ (метод Брунауера-Еммета-Теллера) значеннями питомої поверхні понад 50 м²/г, наприклад, від 100 м²/г до 2500 м²/г, з порами шириною понад приблизно 3 Å, наприклад, від 10 Å до 10 км.

Прикладом непористої основи з великою питомою поверхнею є наночастинки оксиду заліза. Наприклад, фірма MACH I, Inc., King of Prussia, PA, постачає на ринок наночастинки Fe₂O₃ під торговими назвами NANOCAT[®] Superfine Iron Oxide (SFIO) та NANOCAT[®] Magnetic Iron Oxide. Продукт NANOCAT[®] Superfine Iron Oxide (SFIO) є аморфним оксидом заліза (III) у формі сипкого порошку з розміром частинок приблизно 3 нм, питомою поверхнею приблизно 250 м²/г та об'ємною густиною приблизно 0,05 г/мл. Продукт NANOCAT[®] Superfine Iron Oxide (SFIO) синтезований парофазним методом, який забезпечує відсутність домішок, які можуть бути присутніми у звичайних каталізаторах, і є придатним для застосування у харчових продуктах, лікарських засобах та косметичі. Продукт NANOCAT[®] Magnetic Iron Oxide є сипким порошком із розміром частинок приблизно 25 нм та питомою поверхнею приблизно 40 м²/г. За варіантом здійснення винаходу, якому віддають перевагу, на частинки оксиду заліза з великою питомою поверхнею можуть бути нанесені металеві наночастинки, наприклад, частинки благородного металу, наприклад, золота.

Прикладом пористої основи з великою питомою поверхнею є мікросферичний силікагель. Фірма Fuji-Silysia (Nakamura-ka, Японія) постачає на ринок мікросферичний силікагель із розміром частинок від приблизно 5 км до 30 км та середнім діаметром пор в межах від приблизно 2,5 нм до 100 нм. Питома поверхня цього мікросферичного силікагелю лежить у межах від приблизно 30 м²/г до 800 м²/г.

Прикладами класів пористих керамічних матеріалів, які можна застосовувати як основи з великою питомою поверхнею, є молекулярні сита,

наприклад, цеоліти, мікропористі фосфати алюмінію, фосфатні алюмосилікати, силікоферати, силікоборати, силікотитанати, магаїт-алюмінатні шпінелі та алюмінати цинку.

За способом, якому віддають перевагу, як наночастинки, так і основу з великою питомою поверхнею можна одержувати *in situ* шляхом нагрівання суміші відповідних металовмісних сполук-попередників. Наприклад, металовмісний попередник, як-от гідроксид золота, пентандіонат срібла, пентандіонат міді (II), суміш оксалатів міді та цинку або пентандіонат заліза, можна розчинити у придатному розчиннику, наприклад, у спирті, та змішати з другим металовмісним попередником, наприклад, пентандіонатом титану. Суміш металовмісних попередників можна нагріти до порівняно низької температури, наприклад, 200-400°C, причому металовмісні попередники зазнають розкладу з утворенням металевих або металооксидних наночастинок, осаджених на пористих частинках титанооксидної основи, розмір яких може лежати в межах від приблизно 100 нм до 500 нм.

За альтернативним варіантом, наночастинки можна утворювати *in situ* при нагріванні суміші відповідного металовмісного попередника та основи з великою питомою поверхнею. Наприклад, металовмісний попередник, як-от гідроксид золота, пентандіонат срібла, пентандіонат міді (II), суміш оксалатів міді та цинку або пентандіонат заліза, можна розчинити у придатному розчиннику, наприклад, у спирті, та змішати з дисперсією матеріалу основи, наприклад, колоїдного діоксиду кремнію, який можна перетворити в гель у присутності кислоти або основи і витримати до висихання, наприклад, на повітрі. До кислот та основ, які можна застосувати для гелеутворення, належать хлористоводнева кислота, оцтова кислота, мурашина кислота, гідроксид амонію тощо. Якщо для перетворення колоїдного розчину в гель застосовується хлорвмісна кислота, то гель доцільно промити деіонізованою водою для зниження вмісту хлорид-іону в гелі. Колоїдний матеріал основи може мати будь-яку придатну концентрацію, наприклад, від 10% (мас.) до 60% (мас), наприклад, мати форму 15% (мас.) або 40% (мас.) дисперсії. В процесі гелеутворення або після нього суміш металовмісного попередника та колоїдного діоксиду кремнію можна нагріти до порівняно низької температури, наприклад, 200-400°C, причому металовмісний попередник зазнає розкладу з утворенням металевих або металооксидних наночастинок, осаджених на пористих частинках кремнійоксидної основи. Замість колоїдного діоксиду кремнію можна застосовувати як основу колоїдний діоксид титану або суміш колоїдних діоксиду кремнію та діоксиду титану. Розмір колоїдних частинок основи може лежати в межах від приблизно 10 нм до 500 нм.

Гідрогель діоксиду кремнію, відомий також під назвою аквагелю діоксиду кремнію, є силікагель, утворений у воді. Пори гідрогелю діоксиду кремнію заповнені водою. Гідрогель, з якого видалено воду, зветься ксерогелем. Аерогель - це тип

ксерогелю, з якого рідину видалено таким чином, щоб звести до мінімуму руйнування або зміну структури при видаленні води.

Силікагель можна одержувати звичайними способами, наприклад, шляхом змішування водного розчину силікату лужного металу (наприклад, силікату натрію) із сильною кислотою, наприклад, з азотною або сірчаною кислотою, причому змішування виконують при відповідних умовах перемішування, які забезпечують утворення прозорого силіказолу, який перетворюється у гідрогель. Одержаний гель можна промити. Концентрація SiO_2 у гідрогелі звичайно лежить у межах від приблизно 10% (мас.) до 60% (мас), а pH гелю може бути в межах від приблизно 1 до 9.

Промивання можна виконувати шляхом простого занурення свіжоутвореного гідрогелю у безперервний потік води, яка вимиває з гелю небажані солі, причому залишається практично чистий діоксид кремнію (SiO_2). Значення pH, температура промивної води та тривалість промивання можуть впливати на фізичні властивості частинок діоксиду кремнію, наприклад, на питому поверхню та об'єм пор.

Для одержання наночастинок можна застосувати розклад молекулярних органічних сполук (MOD). У способі MOD вихідним матеріалом є металовмісний попередник (тобто сполука, що містить бажаний елемент-метал), розчинений у придатному розчиннику. Наприклад, у процесі можна використовувати один металовмісний попередник, який містить у молекулі один або кілька атомів металу, або ж кілька металовмісних попередників, які поєднують у розчині, одержуючи суміш розчинів. Як описано вище, спосіб MOD можна застосовувати для одержання нанометрових металевих та/або нанометрових металооксидних частинок, в тому числі частинок основи.

Температурою розкладу металовмісного попередника є температура, при якій ліганди практично повністю відділяються від атомів металу внаслідок дисоціації (або зв'язування). Під час цього процесу зв'язки між лігандами та атомами металу розриваються, і ліганди випаровуються або іншим чином відділяються від металу. Перевагу віддають повному розкладу ліганду (лігандів). Однак наночастинки можуть також містити вуглець, утворений внаслідок часткового розкладу органічних або неорганічних компонентів, присутніх у металовмісному попереднику та/або в розчиннику. Перевагу віддають наночастинкам, які практично не містять вуглецю.

Серед металовмісних попередників, застосовуваних у способі MOD, перевагу віддають продуктам високої чистоти, нетоксичним та простим у використанні та зберіганні (з довгими термінами зберігання). До бажаних фізичних властивостей належать розчинність у системах розчинників, сумісність з іншими попередниками при багатоконпонентних синтезах та легкість для низькотемпературної переробки.

Наночастинки можна одержати із сумішей кількох попередників, кожний з яких містить один метал, або з одиничних сполук, що є змішаними джерелами металів, де хімічно зв'язаними є один або кілька елементів-металів. Бажану стехіометрію одержуваних частинок можна регулювати шляхом варіювання стехіометрії розчину металовмісного попередника.

Однією з відмінних рис способу MOD одержання каталізатора є можливість одержання економічно сприятливої стехіометрії наночастинок. Наприклад, можна забезпечити бажане атомне співвідношення у наночастинках шляхом добору металовмісного попередника або суміші металовмісних попередників, де атомне співвідношення між першим та другим металами дорівнює бажаному атомному співвідношенню.

Серед металовмісних сполук-попередників перевагу віддають металоорганічним сполукам, які містять центральну групу - атом або атоми перехідного металу, лантаніду чи актиніду, - зв'язану з містчковим атомом (наприклад, N, O, P або S), який, у свою чергу, зв'язаний з органічним радикалом. Необмежувальними прикладами центральних атомів металів або металоїдів є B, Mg, Al, Si, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Ce, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt та Au. До таких сполук металів належать алкоголяти, β -дикетонати, карбоксилати, оксалати, цитрати, гідриди, тіолати, аміди, нітрати, карбонати, ціанати, сульфати, броміди, хлориди та гідрати згаданих елементів. Металовмісний попередник може бути також так званою металоорганічною сполукою, де центральний атом зв'язаний з одним або кількома атомами вуглецю органічної групи. Особливості здійснення способу із застосуванням цих металовмісних попередників розглянуто нижче.

Попередниками для синтезу наночастинок оксидів є сполуки, молекули яких містять первісні зв'язки метал-кисень, наприклад, алкоголяти металів $M(OR)_n$ або оксоалкоголяти металів $MO(OR)_n$ (де R є насичена або ненасичена органічна група, алкіл або арил), β -дикетонати металів $M(\beta\text{-дикетонат})_n$ (β -дикетонат = $RCOCHCOR'$) та карбоксилати металів $M(O_2CR)_n$. Алкоголяти металів відзначаються достатньою розчинністю та є досить леткими, і їх легко застосовувати у способі MOD. Однак, як правило, ці сполуки мають високу гігроскопічність і вимагають зберігання в інертній атмосфері. На відміну від алкоголятів кремнію, які є рідкими та мономерними, алкоголяти більшості металів є твердими. З іншого боку, висока реакційна здатність зв'язку металу в алкоголятах може забезпечити корисність цих металовмісних попередників як вихідних матеріалів для одержання різноманітних гетеролептичних сполук (тобто сполук з різними типами лігандів), наприклад, $M(OR)_{n-x}Z_x$ (де Z - β -дикетонат або O_2CR).

Алкоголяти металів $M(OR)_n$ легко реагують із протонами різноманітних молекул. Це уможливорює простоту хімічного модифікування і, отже, регулювання стехіометрії шляхом

застосування, наприклад, гідроксилвмісних органічних сполук, наприклад, спиртів, силанолів (R_3SiOH), гліколів $OH(CH_2)_nOH$, карбонових та гідроксикарбонових кислот, гідроксилвмісних поверхнево-активних сполук тощо.

Фторовані алкоголяти $M(OR_F)_n$ ($R_F = CH(CF_3)_2$, C_6F_5 тощо) легко розчиняються в органічних розчинниках і менше схильні до гідролізу, ніж класичні алкоголяти. Ці матеріали можна застосовувати як попередники фторидів, оксидів або оксидів, легованих фторидами, наприклад, F-легованого оксиду олова, які можуть бути використані як металооксидні наночастинки та/або як основа з великою питомою поверхнею.

Модифікування алкоголятів металів зменшує кількість зв'язків M-OR, що піддаються гідролізу, і, отже, схильність до гідролізу. Таким чином, можливо регулювати хімічні властивості розчину *in situ* шляхом застосування, наприклад, β -дикетонатів (наприклад, ацетилацетонатів) металів або похідних карбонових кислот (наприклад, оцтової кислоти) як модифікаторів для алкоголятів або замість алкоголятів.

Дикетонати металів $[M(RCOCHCOR')_n]_m$ є перспективними попередниками для способу MOD внаслідок їх леткості та високої розчинності. Розчинність цих сполук значною мірою визначається величиною груп R та R', а також природою металу, яка визначає ступінь асоціації (значення m у вищенаведеній формулі). Доцільно застосовувати ацетилацетонати ($R=R'=CH_3$), оскільки вони забезпечують високі виходи продуктів.

β -дикетонати металів схильні до хелатування, яке може призвести до зниження інтенсивності зародкоутворення цих попередників. Ці ліганди можуть діяти як реагенти, що вкривають поверхню, та інгібітори полімеризації. Отже, можна отримати малорозмірні частинки після гідролізу сполук $M(OR)_{n-x}(\beta\text{-дикетонат})_x$. Наприклад, ацетилацетон може стабілізувати нанодисперсні колоїди. Таким чином, β -дикетонатам металів слід віддавати перевагу як попередникам при одержанні наночастинок.

Карбоксилати металів, наприклад, ацетати ($M(O_2CMe)_n$) наявні на ринку у формі гідратів, з яких можна одержати безводні сполуки шляхом нагрівання з оцтовим ангідридом або 2-метоксіетанолом. Численні карбоксилати металів мають, як правило, низьку розчинність в органічних розчинниках і легко утворюють олігомери або полімери, оскільки карбоксилатні ліганди у більшості випадків діють як містчкоутворюючі хелатуючі ліганди. Однак 2-етилгексаноати ($M(O_2CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_n$), які є карбоксилатами з найменшою кількістю атомів вуглецю, як правило, є розчинними у більшості органічних розчинників. На ринку наявні численні карбоксилатні похідні алюмінію. Як матеріали каталізаторів можна використовувати нанорозмірні макромолекули та кластери (алюмоксани), що складаються з алюмінію та кисню. Наприклад, форміат $Al(O_2CH)_3(H_2O)$ та карбоксилатні алюмоксани $[AlO_x(OH)_y(O_2CR)_z]_m$ можна одержати з недорогих мінералів гіббситу або беміту.

Багатокомпонентні матеріали можна одержувати зі змішаних (гетерометалічних) попередників або, за альтернативним варіантом, із сумішей кількох попередників, кожний з яких містить один метал (гомометалічних попередників).

При одержанні багатокомпонентних наночастинок перевагу віддають використанню різних попередників, кожний з яких містить один метал, з міркувань можливостей варіювання реологічних властивостей попередників, а також стехіометрії продукту. З іншого боку, гетерометалічні попередники здатні уможливити одержання систем металів, гомометалічні попередники яких мають несприятливі характеристики розчинності, леткості або сумісності.

Змішані металовмісні сполуки можна одержати проведенням реакцій кислот Льюїса з основами або реакцій заміщення шляхом змішування алкохолів металів та/або інших металовмісних попередників, наприклад, ацетатів, β -дикетонатів або нітратів. Однак, оскільки ці реакції сполучення регулюються термодинамічними факторами, стехіометрія виділеної гетеро-сполуки може не відповідати співвідношенням компонентів у суміші, з якої одержана сполука. З іншого боку, більшість алкохолів металів можна поєднувати для одержання гетерометалічних сполук, які часто мають кращу розчинність, ніж вихідні матеріали.

Розчинники, які застосовуються у способі MOD, вибираються з урахуванням численних критеріїв, в тому числі високої розчинної здатності для металовмісних попередників, хімічної інертності до металовмісних попередників, реологічної сумісності із застосовуваним способом осадження (наприклад, бажаної в'язкості, змочуваності та/або сумісності з іншими агентами - регуляторами реологічних характеристик), температури кипіння, тиску пари та швидкості випаровування, а також економічних факторів (вартість, можливість регенерації, токсичність тощо).

До розчинників, які можна застосовувати у способі MOD, належать пентани, гексани, циклогексани, ксилоли, етилацетат, толуол, бензол, тетрагідрофуран, ацетон, дисульфід вуглецю, дихлорбензоли, нітробензоли, піридин, метиловий спирт, етиловий спирт, бутиловий спирт, хлороформ та уайт-спірити.

За одним із варіантів здійснення винаходу, якому віддають перевагу, наночастинки металів або оксидів металів можна утворювати на залізооксидній основі з великою питомою поверхнею. Придатними попередниками для металу, оксиду металу або оксиду заліза є сполуки, що зазнають термічного розкладу при порівняно низьких температурах, наприклад, вказаних вище. За одним із варіантів, розчин металовмісного попередника можна поєднувати з дисперсією частинок оксиду заліза. Основою можуть бути наявні на ринку частинки, наприклад, частинки оксиду заліза NANOCAT®, або основа може бути одержана з колоїдного розчину або

розчину металовмісного попередника, як описано вище.

Металеві наночастинки можна вводити в основу способами, відомими в галузі, наприклад, за допомогою іонного обміну, імпрегнування або фізичного змішування. Наприклад, металовмісний попередник можна розчиняти або суспендувати у рідині, і основу з великою питомою поверхнею можна змішувати з рідиною, що містить диспергований або розчинений металовмісний попередник. Цей диспергований або розчинений металовмісний попередник може бути адсорбований на поверхні основи або абсорбований основою. Металовмісний попередник можна також осаджувати на поверхню основи шляхом видалення рідини, наприклад, шляхом випарювання, при цьому металовмісний попередник залишається на основі. Рідину можна практично повністю видалити з основи під час термічної обробки металовмісного попередника або перед такою обробкою, наприклад, шляхом нагрівання основи до температури, яка перевищує температуру кипіння рідини, або шляхом зниження тиску атмосфери, що оточує основу.

Додання металу до молекулярних сит можна здійснювати, наприклад, шляхом змішування молекулярних сит із розчином (за варіантом, якому віддають перевагу, водним) відповідного металовмісного попередника. Змішування можна виконувати при температурі, близькій до температури навколишнього середовища, або при підвищеній температурі, наприклад, при кипінні зі зворотним холодильником. Після введення металовмісного попередника, але до нагрівання, суміш металовмісного попередника з молекулярними ситами можна факультативно відфільтрувати та промити водою.

Термічна обробка спричиняє розклад металовмісного попередника з дисоціацією атомів металу, що входять до його складу, причому ці атоми металу можуть з'єднуватися між собою з утворенням наночастинок металу або оксиду металу, які мають атомне співвідношення металів, що дорівнює стехіометричному співвідношенню цих металів у розчині металовмісного попередника.

Термічну обробку можна виконувати у різних газових атмосферах. Наприклад, основу можна ввести в контакт із розчином металовмісного попередника, і оброблену таким чином основу можна нагріти в інертній або відновлювальній атмосфері для одержання активованих наночастинок металу. За альтернативним варіантом, основу можна ввести в контакт із розчином металовмісного попередника, і оброблену таким чином основу можна нагріти у присутності окиснювальної атмосфери, після чого нагріти за практичної відсутності окиснювальної атмосфери для одержання активованих наночастинок оксиду металу.

При нагріванні основи, обробленої металовмісним попередником, перевагу віддають нагріванню до температури, що дорівнює температурі розкладу металовмісного попередника або перевищує її. Температура

нагрівання, якій віддають перевагу, залежить від конкретних застосованих лігандів, а також від температури розкладу металу (металів) та будь-яких інших бажаних груп, які мають залишатися на основі. Проте перевагу віддають температурі у межах від приблизно 200°C до 400°C, наприклад, 300°C або 350°C. Нагрівання основи, що перебуває в контакті з металовмісним попередником, можна здійснювати в окиснювальній та/або у відновлювальній атмосфері.

За одним із прикладів, як основу для наночастинок золота можна застосовувати частинки оксиду заліза розміром менше за 100нм. Такий каталізатор Au-Fe₂O₃ можна виготовляти з гідроксиду золота, який розчиняють у спирті і змішують із частинками оксиду заліза. Розклад згаданого гідроксиду з утворенням наночастинок золота, що рівномірно покривають частинки оксиду заліза або змішані з останніми, можна забезпечити шляхом нагрівання згаданої суміші до приблизно 300-400°C. Електронно-мікроскопічні зображення (ТЕМ) наночастинок золота, нанесених на наночастинки оксиду заліза, подано на Фіг.1-4.

Як подальший приклад, наночастинки міді можуть бути осаджені на основу з великою питомою поверхнею, наприклад, на мікросферичний силікагель, активне вугілля, молекулярні сита, оксид магнію, оксид алюмінію, оксид кремнію, оксид титану, оксид цирконію, оксид заліза, оксид кобальту, оксид нікелю, оксид міді, оксид ітрію, факультативно легований цирконієм, оксид магнію, факультативно легований паладієм, оксид церію та їх суміші. Наприклад, пентандіонат міді, оксалат міді або інші сполуки міді, які піддаються низькотемпературному розкладу, можна поєднувати з матеріалом основи, наприклад, із вугіллям PICA або мікросферичним силікагелем, і нагрівати вище температури розкладу попередника для осадження наночастинок міді на матеріал основи.

Різноманітні приклади ілюстровано в Таблиці 1. Як видно з Таблиці 1, для одержання металевих та/або металооксидних наночастинок на основах із великою питомою поверхнею застосовували металовмісні сполуки-попередники, суміші металовмісних сполук-попередників та/або суміші наночастинок із металовмісними сполуками-попередниками. В кожному з прикладів дисперсію матеріалу основи поєднували з розчином, який містив металовмісні сполуки-попередники та/або наночастинки. У Прикладах 1-4 як основи застосовували силікагель та вугілля PICA. Каталізатор за Прикладом 5 виготовляли тільки на основі з пористого силікагелю. Суміші нагрівали в потоці аргону до приблизно 300-400°C. Продукти являли собою металеві та/або металооксидні наночастинки, розмір яких у типових випадках становив від приблизно 300нм до 500нм, нанесені на частинки основи з великою питомою поверхнею. Виявлено, що наночастинки оксиду кобальту та оксиду заліза, одержані за Прикладом 4, є магнітними.

Одержання наночастинок на основах із великою п

Приклад	Суміш попередник/порошок
1	пентандіонат міді пентандіонат цинку
2	пентандіонат міді
3	пентандіонат міді (50%мас.) пентандіонат кобальту (50%мас.)
4	пентандіонат кобальту пентандіонат заліза
5	нанопорошок міді оксалат цинку

Як правило, металовмісний попередник та основу можна поєднувати у будь-якому співвідношенні, придатному для досягнення бажаного вмісту металевих частинок на основі. Наприклад, можна поєднувати гідроксид золота та оксид заліза для одержання від приблизно 0,1% (мас.) до 25% (мас), наприклад, 2% (мас), 5% (мас.) або 15% (мас.) золота на оксиді заліза.

Основа може містити практично будь-який матеріал, який при нагріванні до температури, при якій металовмісний попередник перетворюється на поверхні цього матеріалу в метал, не зазнає розплавлення, повного випаровування або іншого перетворення, внаслідок якого він втрачає здатність до фіксації наночастинок.

При конверсії CO до CO₂ наночастинки та/або основа з великою питомою поверхнею можуть відновлюватися. Наприклад, Fe₂O₃, який може являти собою основу або частинки, нанесені на основу, під час реакції перетворення CO в CO₂ може відновлюватися до Fe₃O₄, FeO або Fe.

Серед компонентів каталізатора перевагу віддають оксиду заліза, оскільки він може виконувати подвійну функцію як каталізатор окиснення CO або NO_x у присутності кисню та як окиснювач CO для прямого окиснення CO за відсутності кисню. Каталізатор, який можна застосовувати також як окиснювач, є особливо корисним у деяких випадках, наприклад, у сигареті, що горить, де парціальний тиск кисню може бути дуже низьким.

Каталізатори здатні впливати на швидкість хімічних реакцій, наприклад, збільшувати швидкість окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю, не беручи участь у реакціях як реагенти або як продукти реакцій. Окиснювачі здатні окиснювати реагенти, наприклад, шляхом віддавання кисню реагентам, причому сам окиснювач відновлюється.

При виборі каталізатора можуть бути взяті до уваги різноманітні термодинамічні міркування з метою забезпечення ефективного каталізу, що є очевидним для фахівця. Наприклад, на Фіг.5 подано термодинамічний аналіз температурних залежностей вільної енергії Гіббса та ентальпії окиснення монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю. На Фіг.6 показано температурну залежність ступеня конверсії діоксиду вуглецю під дією вугілля з утворенням монооксиду вуглецю.

На Фіг.7 ілюстровано зіставлення каталітичної активності наночастинок Fe₂O₃ (NANOCAT[®] Superfine Iron Oxide (SFIO) фірми MACH I, Inc.,

King of Prussia, PA), які мають середній розмір приблизно 3нм, та порошку Fe_2O_3 (фірми Aldrich Chem. Co.) із середнім розміром частинок приблизно 5 мкм. Наночастинки Fe_2O_3 забезпечують значно вищий ступінь конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю, ніж частинки Fe_2O_3 більшого розміру.

Як вказано вище, наночастинки Fe_2O_3 можуть діяти як окиснювач для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю та як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю. Наночастинки Fe_2O_3 можуть діяти як каталізатор конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю у зоні піролізу та як окиснювач для конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю у зоні згоряння.

Для ілюстрації ефективності металооксидних наночастинок на Фіг.8 показано температурну залежність ступенів конверсії, які забезпечуються наночастинок CuO (крива А) та Fe_2O_3 (крива В) при застосуванні 50мг частинок CuO та 50мг наночастинок Fe_2O_3 як каталізаторів у кварцовому трубчастому реакторі. Швидкість газового потоку (3,4% CO , 21% O_2 , решта He) становила 1000мл/хв., а швидкість нагрівання 12,4К/хв. Хоча наночастинки CuO забезпечують вищий ступінь конверсії при нижчих температурах, при підвищених температурах CuO та Fe_2O_3 забезпечують порівнянний ступінь конверсії.

У Таблиці 2 подано зіставлення між значеннями співвідношення монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю та між ступенем споживання кисню при застосуванні наночастинок CuO та Fe_2O_3 .

Таблиця 2

Зіставлення наночастинок CuO та Fe_2O_3

Наночастинки	CO/CO_2	Споживання O_2 (%)
Відсутні	0,51	48
CuO	0,29	67
Fe_2O_3	0,23	100

За відсутності наночастинок відношення кількостей монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю становить приблизно 0,51, а споживання кисню становить приблизно 48%. Дані, наведені в Таблиці 2, ілюструють позитивний ефект, що досягається при застосуванні наночастинок. У присутності наночастинок CuO та BeO_3 відношення кількостей монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю знижується відповідно до 0,29 та 0,23. Споживання кисню у присутності наночастинок CuO та Fe_2O_3 підвищується відповідно до 67% та 100%.

Перевагу віддають розподілу каталізаторів в об'ємі тютюнового стрижня сигарети. Введення каталізаторів в об'єм тютюнового стрижня дозволяє зменшити кількості монооксиду вуглецю, що просмоктується через сигарету, зокрема, як у зоні згоряння, так і в зоні піролізу.

Розподіл описаних вище каталізаторів вздовж тютюнового прутка можна забезпечувати шляхом нанесення каталізаторів на тютюн або введення їх

у скришений тютюн, застосовуючи будь-який придатний для цього спосіб. Каталізатори можна вводити в сигарету у формі порошку або у формі розчину або дисперсії. Каталізатори у формі порошку можна наносити напиленням на скришений тютюн та/або на матеріал фільтра для сигарет, або ж матеріал каталізатора можна додавати до паперової маси, що надходить у машину для виготовлення сигаретного паперу. Каталізатори можна також підготовлювати у формі суспензії та наносити набризкуванням на скришений тютюн, сигаретний папір та/або на матеріал фільтра для сигарет. За альтернативним варіантом, на тютюн та/або на матеріал фільтра для сигарет можна наносити покриття з дисперсії, яка містить каталізатори. Каталізатори можна також додавати до маси скришеного тютюну, що подається у сигаретну машину, або додавати до стовпчика тютюну перед обгортанням його сигаретним папером. Стадію нагрівання суміші, яка містить розчин металовмісного попередника, до температури, достатньої для термічного розкладу цього металовмісного попередника з утворенням наночастинок, за варіантом, якому віддають перевагу, виконують перед додаванням каталізатора до сигарети.

Кількість каталізатора можна вибирати таким чином, щоб забезпечити зменшення кількості монооксиду вуглецю в головному струмені диму під час куріння сигарети. Перевагу віддають каталітично ефективним кількостям каталізатора, наприклад, від кількох міліграмів, наприклад, 5мг на сигарету, до приблизно 200мг або більше на сигарету. У варіантах, яким віддають більшу перевагу, кількість каталізатора становить від приблизно 10мг на сигарету до приблизно 100мг на сигарету.

Один із варіантів здійснення винаходу пропонує композицію скришеного тютюну, яка містить тютюн та щонайменше один каталізатор, здатний перетворювати монооксид вуглецю в діоксид вуглецю, причому згаданий каталізатор має форму металевих наночастинок та/або металооксидних наночастинок, нанесених на основу з великою питомою поверхнею.

Для виготовлення скришеного тютюну можна використовувати будь-яку придатну для цього тютюнову суміш. Прикладами придатних типів тютюнової сировини є тютюни трубоогневого сушіння, тютюни типів Берлей, Мериленд або тютюни східного типу та їх суміші. Тютюнова сировина може постачатися у формі листового тютюну, підданої технологічній обробці тютюнової сировини, наприклад, об'ємно-розширеного або розпушеного тютюну, підданих технологічній обробці жилок тютюнового листа, наприклад, різано-катаних або різано-розпушених жилок тютюнового листа, відновленої тютюнової сировини або їх сумішей. Тютюн може містити також заміники тютюну.

У виробництві сигарет тютюн використовують, як правило, у формі скришеного тютюну, тобто у формі фрагментів нерегулярної форми або смужок, ширина яких становить від приблизно 1/10 дюйма (2,5мм) до приблизно 1/20 дюйма (1,25мм)

або навіть 1/40 дюйма (0,6мм). Довжина смужок лежить у межах від приблизно 0,25 дюйма (6мм) до приблизно 3 дюймів (75мм). Сигарети можуть додатково містити один або кілька ароматизаторів або інших домішок (наприклад, регуляторів горіння, модифікаторів згорання, барвників, в'язучих тощо), відомих у галузі.

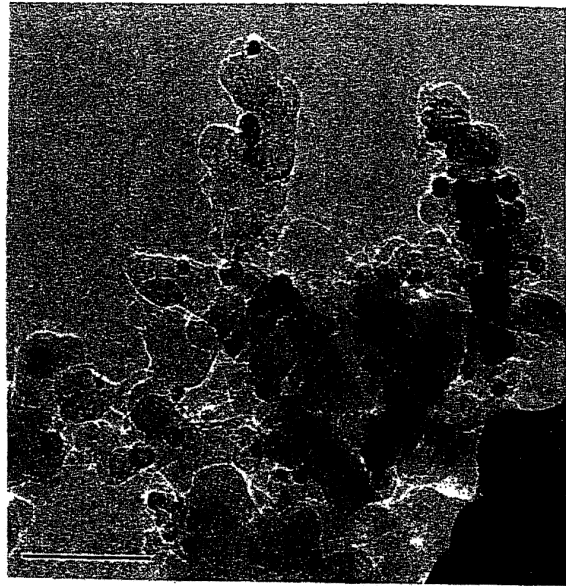
Інший варіант здійснення винаходу пропонує сигарету, яка містить тютюновий пруток, причому згаданий тютюновий пруток містить скришений тютюн, який містить щонайменше один каталізатор, описаний вище, здатний перетворювати монооксид вуглецю в діоксид вуглецю. Ще один варіант здійснення винаходу пропонує спосіб виготовлення сигарети, який включає (i) додання каталізатора до скришеного тютюну; (ii) подавання згаданого скришеного тютюну в сигаретну машину для формування тютюнового стовпчика; і (iii) обгортання тютюнового стовпчика паперовою обгорткою для формування сигарети.

Способи виготовлення сигарет відомі в галузі. Для введення каталізатора можна застосувати будь-який звичайний або модифікований спосіб виготовлення сигарет. Виготовлювані сигарети можуть бути вироблені згідно з будь-якими технічними умовами із застосуванням звичайних або модифікованих способів та устаткування для виготовлення сигарет. У типових випадках композицію скришеного тютюну факультативно поєднують з іншими домішками для сигарет та подають у сигаретну машину для одержання тютюнового прутка, який потім обгортають сигаретним папером та факультативно приєднують до кінців сигарет фільтри.

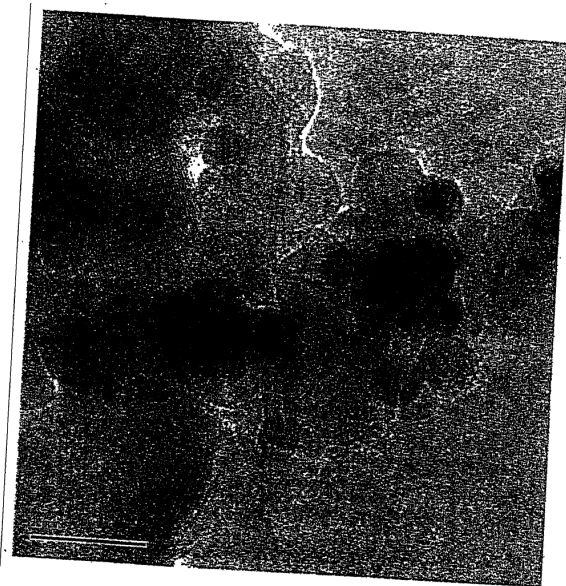
Довжина сигарет може варіювати від приблизно 50мм до приблизно 120мм. Як правило, нормальні сигарети мають довжину приблизно 70мм, сигарети класу "King Size" - приблизно 85мм, класу "Super King Size" - приблизно 100мм, а класу "Long" - звичайно приблизно 120мм. Периметр перерізу сигарети становить від приблизно 15мм до приблизно 30мм, перевагу віддають розміру приблизно 25мм. Густина тютюнового прутка, як правило, лежить у межах від приблизно 100мг/см³ до приблизно 300мг/см³, перевагу віддають значенням від 150мг/см³ до приблизно 275мг/см³.

Ще один варіант здійснення винаходу пропонує спосіб куріння описаної вище сигарети, який включає запалювання сигарети для утворення диму та просмокування диму через сигарету, причому під час куріння сигарети вищезгаданий каталізатор діє як каталізатор для конверсії монооксиду вуглецю у діоксид вуглецю.

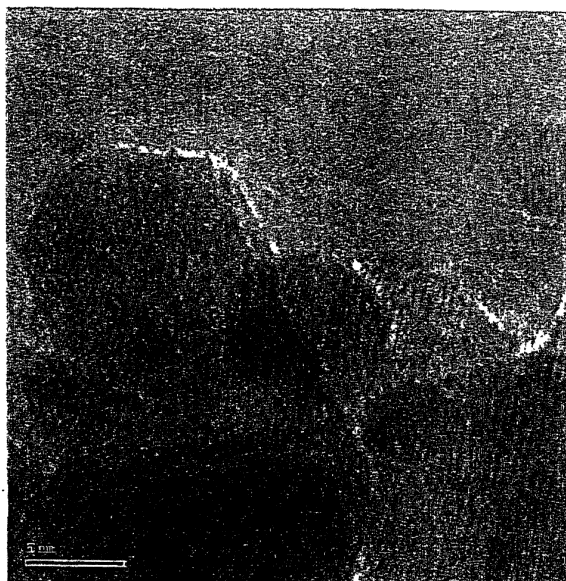
Хоча винахід описано стосовно до варіантів здійснення, яким віддають перевагу, слід мати на увазі, що в ньому можливі зміни та модифікації, очевидні для фахівця в галузі. Такі зміни та модифікації слід розглядати як такі, що лежать у межах суті та обсягу винаходу, визначених формулою винаходу, що додається.



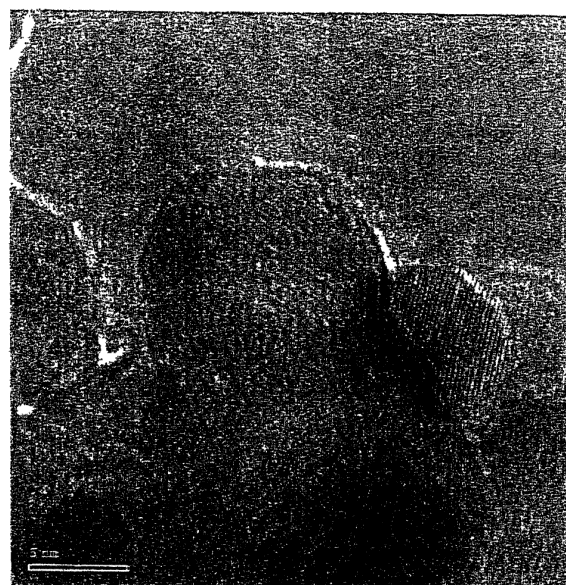
ФІГ. 1



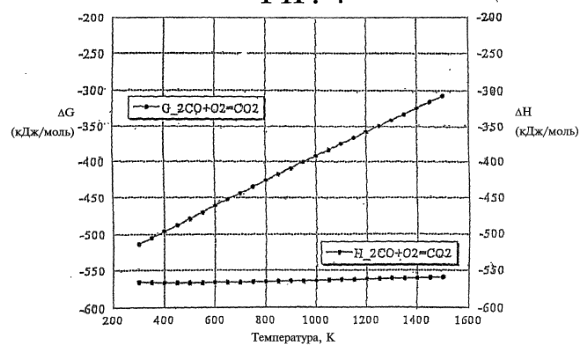
ФІГ. 2



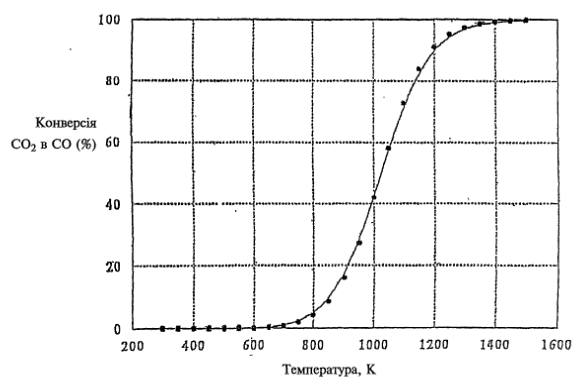
ФІГ. 3



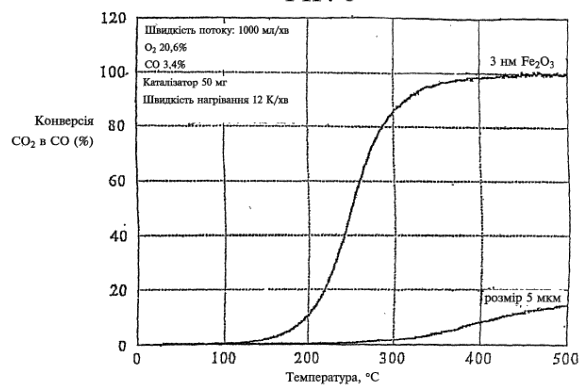
ФІГ. 4



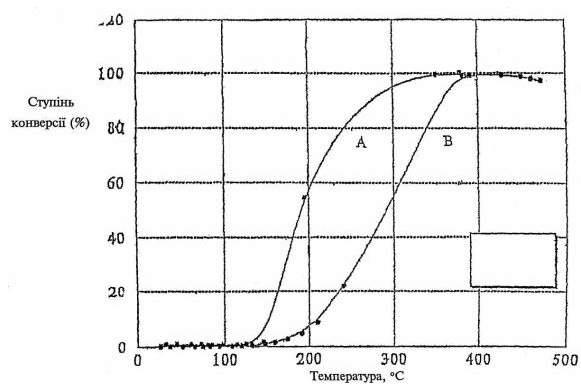
ФІГ. 5



ФІГ. 6



ФІГ. 7



ФІГ. 8