



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107921352 B

(45) 授权公告日 2021.06.25

(21) 申请号 201680046166.4

(22) 申请日 2016.08.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107921352 A

(43) 申请公布日 2018.04.17

(30) 优先权数据
62/201,691 2015.08.06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.02.06

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/045514 2016.08.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/024116 EN 2017.02.09

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 马修·A·兰金 杰弗里·R·达恩
马晓伟

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112
代理人 樊晓焕 金小芳

(51) Int.Cl.
B01D 53/02 (2006.01)

A62B 18/00 (2006.01)

A62B 19/00 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

(56) 对比文件

US 20050074380 A1,2005.04.07

US 20050074380 A1,2005.04.07

Vasconcellos Cirlene M等.Iron doped manganese oxide octahedral molecular sieve as potential catalyst for SO_x removal at FCC.《Applied Catalysis A: General》.2015,第498卷(第2015期),第69-75页.

Shu Zhu等.Room-temperature catalytic removal of low-concentration NO over mesoporous Fe-Mn binary oxide synthesized using a template-free approach.《Applied Catalysis B: Environmental》.2013,第140卷(第2013期),第42-50页.

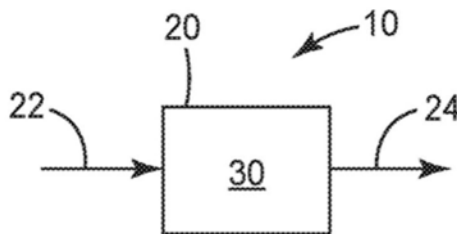
Tang Wenxiang等.Oxalate route for promoting activity of manganese.《Journal of Materials Chemistry A》.2013,第2544-2554页.

审查员 袁春青

权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称
用于呼吸防护的过滤介质

(57) 摘要
本发明提供了一种包括过滤介质的呼吸防护过滤器。过滤介质包括具有在1nm至4nm范围内的平均孔径(BJH方法)和至少300m²/g、或至少350m²/g或至少400m²/g的表面积(BET)的铁掺杂的氧化锰材料。



1. 一种呼吸防护过滤器,所述呼吸防护过滤器包括:
外壳,所述外壳具有空气流入口和空气流出口,并且含有一定量的流体连接的且介于所述空气流入口和所述空气流出口之间的过滤介质,所述过滤介质包括:
铁掺杂的氧化锰材料,所述铁掺杂的氧化锰材料具有通过BJH方法测量在1nm至4nm范围内的平均孔径和通过BET方法测量为至少 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
2. 根据权利要求1所述的呼吸防护过滤器,其中所述铁掺杂的氧化锰材料能够在大气压力和 -20°C 至 40°C 以及5%至95%的相对湿度下从通过所述过滤介质的空气流中除去有害气体。
3. 根据权利要求1或2所述的呼吸防护过滤器,其中所述铁掺杂的氧化锰材料由化学反应制备,所述化学反应的锰:铁的摩尔比在95:5至70:30的范围内。
4. 根据权利要求1或2所述的呼吸防护过滤器,其中所述铁掺杂的氧化锰材料限定筛目尺寸在12至50美国标准筛系列范围内的颗粒。
5. 根据权利要求1或2所述的呼吸防护过滤器,其中所述铁掺杂的氧化锰材料的表观密度或堆积密度小于 $1.3\text{g}/\text{mL}$ 。
6. 根据权利要求1或2所述的呼吸防护过滤器,其中所述铁掺杂的氧化锰材料为压制产生的颗粒的形式。
7. 根据权利要求1所述的呼吸防护过滤器,其中所述铁掺杂的氧化锰材料是通过以下步骤制备的:
将铁(III)盐与锰(II)盐在水中混合以形成水性盐混合物;
将高锰酸盐溶液与所述水性盐混合物共混以形成湿的沉淀物;
分离并且干燥所述沉淀物以形成铁掺杂的氧化锰材料,
其中所述混合的步骤包括将摩尔比在95:5至70:30范围内的锰(II)盐:铁(III)盐混合。
8. 根据权利要求7所述的呼吸防护过滤器,其中所有步骤的工艺温度都不大于 115°C 。
9. 根据权利要求7或8所述的呼吸防护过滤器,其中所述共混的步骤的工艺温度在 20°C 至 30°C 的范围内。
10. 根据权利要求7或8所述的呼吸防护过滤器,其中所述混合的步骤包括将摩尔比在80:20至85:15范围内的锰(II)盐:铁(III)盐混合。
11. 根据权利要求7或8所述的呼吸防护过滤器,其中分离并且干燥的铁掺杂的氧化锰材料被压制成筛目尺寸在12至50美国标准筛系列范围内的颗粒。
12. 根据权利要求1所述的呼吸防护过滤器,其中所述铁掺杂的氧化锰材料具有通过BET方法测量为至少 $350\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
13. 根据权利要求1所述的呼吸防护过滤器,其中所述铁掺杂的氧化锰材料具有通过BET方法测量为至少 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
14. 根据权利要求1或2所述的呼吸防护过滤器,其中所述的锰:铁的摩尔比在80:20至85:15的范围内。
15. 根据权利要求1或2所述的呼吸防护过滤器,其中所述铁掺杂的氧化锰材料限定筛目尺寸在20至40美国标准筛系列范围内的颗粒。
16. 根据权利要求1或2所述的呼吸防护过滤器,其中所述铁掺杂的氧化锰材料的表观

密度或堆积密度小于1g/mL。

17. 根据权利要求1或2所述的呼吸防护过滤器,其中所述铁掺杂的氧化锰材料的表观密度或堆积密度小于0.8g/mL。

18. 根据权利要求1或2所述的呼吸防护过滤器,其中所述铁掺杂的氧化锰材料的表观密度或堆积密度小于0.7g/mL。

19. 根据权利要求7或8所述的呼吸防护过滤器,其中分离并且干燥的铁掺杂的氧化锰材料被压制成筛目尺寸在20至40美国标准筛系列范围内的颗粒。

20. 一种制备权利要求1所述的呼吸防护过滤器的方法,所述方法包括:

将铁(II)盐与锰(II)盐在水中混合以形成水性盐混合物;

形成pH在7至8范围内的草酸铵溶液;

将所述草酸铵溶液与所述水性盐混合物共混,以形成湿的Fe/Mn草酸盐沉淀物;

干燥所述湿的Fe/Mn草酸盐沉淀物,以除去水并且形成干燥的Fe/Mn草酸盐沉淀物;

在200°C至250°C范围内的温度下加热所述干燥的Fe/Mn草酸盐沉淀物,以形成铁掺杂的氧化锰材料,

其中所述混合的步骤包括将摩尔比在95:5至70:30范围内的锰(II)盐:铁(II)盐混合。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述共混的步骤包括超声混合。

22. 根据权利要求20或21所述的方法,其中所述混合的步骤包括将摩尔比在80:20至85:15范围内的锰(II)盐:铁(II)盐混合。

23. 根据权利要求20或21所述的方法,还包括将所述铁掺杂的氧化锰材料压制成筛目尺寸在12至50美国标准筛系列范围内的颗粒的步骤。

24. 根据权利要求20或21所述的方法,还包括将所述铁掺杂的氧化锰材料置于呼吸防护过滤器中。

25. 根据权利要求20或21所述的方法,还包括将所述铁掺杂的氧化锰材料压制成筛目尺寸在20至40美国标准筛系列范围内的颗粒的步骤。

用于呼吸防护的过滤介质

背景技术

[0001] 用于呼吸过滤器滤筒的吸附剂通常基于活性炭。活性炭的一个属性是其高表面积和高吸附有机蒸气的的能力。活性炭通常仅很少地吸附低沸点的极性化合物(诸如氨气),并且因此需要在表面添加其它物质以通过化学反应除去这些污染物。

[0002] 为了过滤有害气体,诸如酸性气体、氨气、氰化物或醛类,在称为浸渍的过程中将特定化学品加入到活性炭中。例如,将路易斯酸过渡金属盐氯化锌加入到碳中以产生用于除去氨的吸附剂。任何载体(诸如活性炭)的浸渍涉及加载足量的反应性浸渍剂而不破坏载体的高表面积的平衡。

[0003] 当将浸渍材料作为吸附剂组分时,诸如毒性、相关条件下的稳定性和反应性的因素代表关键属性。基于铜和锌的传统碳浸渍剂通常是2+氧化态的氧化物,其通过用可溶于水或氨溶液的Cu和/或Zn盐处理的活性炭的热分解(在约180°C-200°C下)形成。然而,当这些无机氧化物未被承载在诸如活性炭的材料上时,通常每个均具有低孔隙率和低表面积。

发明内容

[0004] 本公开涉及用于呼吸防护的过滤介质。具体地,该过滤介质是氧化锰材料,诸如能够从呼吸气流中除去有害气体的铁掺杂的氧化锰材料。铁掺杂的氧化锰材料可使用低温水性氧化还原共沉淀法或草酸盐热分解法来制备。

[0005] 在一个方面,呼吸防护过滤器包括外壳,所述外壳具有空气流入口和空气流出口并且含有一定量的流体连接的且介于空气流入口和空气流出口之间的过滤介质。过滤介质包括具有在1nm至4nm范围内的平均孔径(BJH方法)和至少300m²/g、或至少350m²/g或至少400m²/g的表面积(BET)的铁掺杂的氧化锰材料。

[0006] 在另一方面,形成铁掺杂的氧化锰材料的方法包括将铁(III)盐与锰(II)盐在水中混合以形成水性盐混合物,并且将高锰酸盐溶液与水性盐混合物共混以形成湿的沉淀物。然后该方法包括分离并且干燥沉淀物以形成铁掺杂的氧化锰材料。

[0007] 在另一方面,形成铁掺杂的氧化锰材料的方法包括将铁(II)盐与锰(II)盐在水中混合以形成水性盐混合物。形成pH在7至8范围内的草酸铵溶液,随后将草酸铵溶液与水性盐混合物共混,以形成湿的Fe/Mn草酸盐沉淀物。然后,该方法包括干燥湿的Fe/Mn草酸盐沉淀物,以除去水并且形成干燥的Fe/Mn草酸盐沉淀物,然后在200°C至250°C范围内的温度下加热干燥的Fe/Mn草酸盐沉淀物,以形成铁掺杂的氧化锰材料。

[0008] 通过阅读以下具体实施方式,这些以及各种其它特征和优点将显而易见。

附图说明

[0009] 结合附图,参考以下对本公开的各种实施方案的详细说明,可更全面地理解本公开,其中:

[0010] 图1是例示性呼吸防护过滤器的示意图;

[0011] 图2是例示性方法的流程图;以及

[0012] 图3是另一例示性方法的流程图。

具体实施方式

[0013] 在下面的具体实施方式中,参考了形成说明的一部分的附图,并且在附图中通过举例说明的方式示出了若干具体实施方案。应当理解,在不脱离本公开的范围或实质的情况下,可设想并进行其它实施方案。因此,以下具体实施方式不被认为具有限制意义。

[0014] 除非另外指明,否则本文所使用的所有科学和技术术语具有在本领域中普遍使用的含义。本文提供的定义旨在有利于理解本文频繁使用的某些术语,并且并非旨在限制本公开的范围。

[0015] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中所使用的表达特征尺寸、量和物理特性的所有数在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附权利要求中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可根据本领域的技术人员使用本文所公开的教导内容期望的特性而变化。

[0016] 通过端点表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)和该范围内的任何范围。

[0017] 除非上下文另外清楚地指定,否则如本说明书和所附权利要求中使用的,单数形式“一个”、“一种”和“所述”涵盖了具有多个指代物的实施方案。

[0018] 除非上下文另外清楚地指定,否则如本说明书和所附权利要求中使用的,术语“或”一般以其包括“和/或”的意义使用。

[0019] 如本文所用,“具有”、“包括”、“包含”等均以其开放性意义使用,并且一般意指“包括但不限于”。应当理解,术语“基本上由...组成”、“由...组成”等等包含在“包括”等之中。

[0020] 本公开涉及用于呼吸防护的过滤介质。像活性炭一样,过渡金属氧化物可具有高表面积和高孔隙率,并且可掺杂有其它过渡金属以潜在地增强有害气体的吸附。具体地,本公开中的过滤介质是氧化锰材料,诸如能够从呼吸气流中除去有害气体的铁掺杂的氧化锰材料。诸如铁掺杂的氧化锰材料的氧化锰材料具有在1nm至4nm范围内的平均孔径(BJH方法)和至少300m²/g、或至少350m²/g或至少400m²/g的表面积(BET)。铁掺杂的氧化锰材料可使用低温水性氧化还原共沉淀法或草酸盐热分解法来制备。将铁掺杂的氧化锰材料制粒成12至50美国标准筛系列范围内的筛目尺寸。然后可将铁掺杂的氧化锰材料设置于呼吸防护过滤元件中。通过下文提供的示例的阐述将获得对本公开各方面的理解,然而本公开并不因此受到限制。

[0021] 图1是例示性呼吸防护过滤器10的示意图。呼吸防护过滤器10包括外壳20,外壳20具有空气流入口22和空气流出口24并且含有一定量的流体连接的且介于空气流入口22和空气流出口24之间的过滤介质30。过滤介质30包括铁掺杂的氧化锰材料。

[0022] 过滤介质30可包括一种或多种其它类型的过滤材料,诸如例如活性炭。在许多实施方案中,过滤介质30包括独立的颗粒状铁掺杂的氧化锰材料。过滤介质30可包括至少20重量%、或至少30重量%或至少50重量%的独立的颗粒状铁掺杂的氧化锰材料。

[0023] 过滤介质30可包括本文所述的铁掺杂的氧化锰材料或氧化锰材料或铁掺杂的氧化锰材料和氧化锰材料的组合。

[0024] 铁掺杂的氧化锰材料或氧化锰材料能够在环境条件或大气压力和-20℃至40℃以及5%至95%的相对湿度下从通过过滤介质30的空气流中除去一种或多种有害气体。这些有害气体包括来自酸性或碱性气体组的示例,诸如二氧化硫、氨气和甲醛蒸气。

[0025] 本文所述的铁掺杂的氧化锰材料或氧化锰材料具有在1nm至4nm、或1nm至3.5nm或1nm至3.0nm范围内的平均孔径(BJH方法)和至少300m²/g、或至少350m²/g或至少400m²/g的表面积(BET)。铁掺杂的氧化锰材料由化学反应制备,其中锰:铁的摩尔比在95:5至70:30的范围内,或优选地在85:15至80:20的范围内。

[0026] 在许多实施方案中,将铁掺杂的氧化锰材料或氧化锰材料制粒以限定筛目尺寸在12至50或20至40美国标准筛系列范围内的颗粒。可利用任何可用的制粒工艺。在许多实施方案中,颗粒通过压制并且不使用粘合剂而形成。在许多实施方案中,铁掺杂的氧化锰颗粒或氧化锰颗粒的水分含量小于10重量%或小于5重量%。

[0027] 在许多实施方案中,铁掺杂的氧化锰材料微粒或颗粒或氧化锰材料微粒或颗粒的表观密度或堆积密度可小于1.3g/mL、或小于1g/mL、或小于0.8g/mL或小于0.7g/mL。

[0028] 图2是例示性方法100的流程图。此例示性方法是低温水性氧化还原共沉淀法。方法100形成铁掺杂的氧化锰材料。该方法包括将铁(III)盐与锰(II)盐在水中混合以形成水性盐混合物(步骤110),并且将高锰酸盐溶液与水性盐混合物共混(步骤120)以形成湿的沉淀物。然后该方法包括分离并且干燥沉淀物(步骤140和150)以形成铁掺杂的氧化锰材料(步骤160)。

[0029] 可将共混的高锰酸盐溶液与水性盐混合物在环境温度下搅拌或搅动设定的时间段(步骤130)。设定的时间段可以是任何可用的时间段。在许多实施方案中,设定的时间段是至少几小时至48小时或10小时至30小时或20至24小时。分离沉淀物(步骤140)可包括例如从液体中分离固体的任何可用的分离技术,诸如过滤、离心和洗涤。

[0030] 干燥沉淀物(步骤150)在相对低的温度下发生以从沉淀物中除去水。干燥步骤150可将沉淀物或沉淀物周围的空气的温度升高至100℃或100℃以上但小于150℃、或小于125℃、或不大于120℃,或不大于115℃,或在100℃至110℃范围内的温度。在许多实施方案中,方法100对于所有步骤的加工温度不大于115℃或不大于110℃。在许多实施方案中,干燥步骤130、150仅从湿的铁掺杂的氧化锰材料中除去水或湿气。

[0031] 在许多实施方案中,方法100在小于125℃、或小于120℃,或小于115℃的温度下发生。具体地,将高锰酸盐溶液与水性盐混合物共混(步骤120)并且搅拌混合物步骤130在环境温度诸如20℃至30℃下发生。

[0032] 该方法可包括将水合铁(III)盐与锰(II)盐在水中混合以形成水性盐混合物(步骤110)。在许多实施方案中,锰(II)盐是水合锰(II)盐。例示性的盐包括硝酸盐、乙酸盐、硫酸盐等。水合锰(II)盐的示例包括四水合乙酸锰(II)和一水合硫酸锰(II)。水合铁(III)盐的示例包括九水合硝酸铁(III)和五水合硫酸铁(III)。

[0033] 混合步骤可包括将摩尔比在95:5至70:30范围内或优选地在80:20至85:15范围内的锰(II)盐:铁(III)盐混合。在许多实施方案中,方法100还可包括将铁掺杂的氧化锰材料制粒或压制成筛目尺寸在12至50或20至40美国标准筛系列范围内的颗粒(步骤170)。然后可将铁掺杂的氧化锰颗粒置于呼吸防护过滤器中。

[0034] 图3是形成铁掺杂的氧化锰材料的例示性方法200的流程图。所示的方法是草酸盐

热分解法。该方法200包括将铁(II)盐与锰(II)盐在水中混合以形成水性盐混合物(步骤210)。然后形成pH在7至8范围内的草酸铵溶液(步骤220),并且将草酸铵溶液与水性盐混合物共混(步骤230),以形成湿的Fe/Mn草酸盐沉淀物。然后,该方法包括干燥湿的Fe/Mn草酸盐沉淀物(步骤250),以除去水并且形成干燥的Fe/Mn草酸盐沉淀物(步骤260),然后在200℃至250℃范围内的温度下加热干燥的Fe/Mn草酸盐沉淀物(步骤270),以形成铁掺杂的氧化锰材料(步骤280)。

[0035] 在将草酸铵溶液与水性盐混合物共混(步骤230)之后,可将共混的混合物超声处理(超声搅动)。超声搅动(步骤240)可提供许多令人惊讶的优点,诸如提供相对较小的粒度和较窄的粒度分布等等。在一些实施方案中,可不执行超声搅动。

[0036] 可将共混的溶液水性盐混合物(步骤230)在环境温度下搅动诸如例如磁力搅拌(步骤240)设定的时间段。设定的时间段可以是任何可用的时间段。在许多实施方案中,设定的时间段是至少30分钟至4小时、或1小时至3小时或约2小时。分离沉淀物(步骤250)可包括例如从液体中分离固体的任何可用的分离技术,诸如过滤、离心和洗涤。

[0037] 干燥沉淀物(步骤260)在相对低的温度下发生以从沉淀物中除去水。干燥步骤260可将沉淀物或沉淀物周围的气体的温度升高至40℃或40氏度以上但小于100℃、或在40℃至80℃范围内或约60℃的温度。干燥的沉淀物的水分含量可小于30重量%、或小于25重量%或小于20重量%。

[0038] 然后将干燥的沉淀物(来自步骤260)在足以除去二氧化碳和水的低温下煅烧。煅烧温度为200℃至250℃、或220℃至240℃、或约225℃,设定的时间段为至少1小时至12小时、或3小时至8小时或约6小时。在一些实施方案中,干燥步骤260和煅烧步骤270可如上所述被组合成单个煅烧步骤270。

[0039] 铁掺杂的氧化锰材料(步骤280)的均匀尺寸可在100nm至500nm或200nm至300nm的范围内。

[0040] 方法200可包括将水合铁(II)盐与锰(II)盐在水中混合以形成水性盐混合物(步骤210)。在许多实施方案中,锰(II)盐是水合锰(II)盐。例示性的盐包括硝酸盐、乙酸盐、硫酸盐等。水合铁(II)盐的示例包括七水合硫酸铁(II)。水合锰(II)盐的示例包括四水合乙酸盐(II)和一水合硫酸锰(II)。

[0041] 混合步骤可包括将摩尔比在95:5至70:30范围内或优选地在80:20至85:15范围内的(锰(II)盐):(铁(II)盐)混合。在许多实施方案中,方法200还可包括将铁掺杂的氧化锰材料制粒或压制成筛目尺寸在例如12至50或20至40美国标准筛系列的颗粒(步骤290)。然后可将铁掺杂的氧化锰颗粒置于呼吸防护过滤器中。

[0042] 虽然通过以下实施例进一步说明了本公开的目的和优点,但在这些实施例中列举的具体材料及其量以及其它的条件和细节不应理解为是对本公开的不当限制。

[0043] 实施例

[0044] 除非另外指明,否则这些实施例中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。除非不同地指明,否则所用溶剂和其它试剂均购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, Missouri)。

[0045] 材料列表

[0046] 表1:材料列表

[0047]	化学名称	供应商
	四水合乙酸锰(II)	西格玛奥德里奇
	一水合硫酸锰(II)	阿法埃莎公司(Alfa Aesar)
	高锰酸钾	飞世尔科技公司(Fisher Scientific)
	六水合硝酸锌	西格玛奥德里奇
	2.5水合硝酸铜(II)	西格玛奥德里奇
	五水合硫酸铜(II)	安纳希米亚(Anachemia)
	低聚甲醛	TDI Chemicals公司
	九水合硝酸铁(III)	西格玛奥德里奇
	七水合硫酸铁(II)	阿法埃莎公司
	一水合草酸铵	阿法埃莎公司
	氢氧化铵	BDH

[0048] 用于方法1的制备过程: 实施例1-5。

[0049] 将掺杂的氧化锰样品根据完全反应混合物中金属的摩尔比命名。例如, 80Mn20FeO_x是指从含有4:1摩尔比的含Mn试剂与含Fe试剂的反应混合物中获得的材料。

[0050] 由于KMnO₄和Mn(O₂CCH₃)₂·4H₂O的比例保持恒定, 但加入到反应混合物中的铁的摩尔量发生变化, 因此将制剂模块化。

[0051] • 实施例1是100:0Mn:Fe

[0052] • 实施例2是90:10Mn:Fe

[0053] • 实施例3是85:15Mn:Fe

[0054] • 实施例4是80:20Mn:Fe

[0055] • 实施例5是75:25Mn:Fe。

[0056] 以下描述的是用于制备实施例3的代表性过程: 在2L的锥形瓶中, 将KMnO₄ (19.0g, 0.12mol) 用200mL去离子水处理, 并且将混合物磁力搅拌。在单独的烧杯中, 将Mn(O₂CCH₃)₂·4H₂O (44.1g, 0.18mol) 溶解在100mL去离子水中。向此粉红色溶液中加入Fe(NO₃)₃·9H₂O (30.3g, 0.075mol), 这产生棕色溶液。然后将此溶液加入到含有高锰酸盐的锥形瓶中, 第一个50mL通过巴氏吸管加入, 随后缓慢倒入剩余的50mL。观察到混合物变稠并且搅拌受阻, 因此加入200mL去离子水以恢复有效的搅拌。然后将溶液磁力搅拌22小时。然后通过真空过滤分离深色沉淀物, 并且用300mL去离子水分4份进行洗涤。然后将洗涤过的固体转移到Pyrex蒸发皿中以便在100°C下干燥20小时。此后, 使用刮刀将固体破碎成较小的碎片, 然后在110°C下再次干燥1.5小时或直至水分含量<5重量%。然后用研钵和研杵将干燥的固体粉碎, 并且过筛至20×40美国标准筛系列颗粒。接着使用13mm模具和Carver压机使用70000PSI的压力将剩余的细粒形成球粒。然后将球粒粉碎并且过筛至20×40美国标准筛系列颗粒。用去离子水(150mL, 分4份)再次洗涤颗粒, 并且在100°C下干燥3小时。使用Cu(NO₃)₂·2.5H₂O或Zn(NO₃)₂·6H₂O代替Fe(NO₃)₃·9H₂O如上制备实施例4-Cu和4-Zn。

[0057] 用于方法2的制备过程: 实施例6-8。

[0058] MnSO₄/FeSO₄混合溶液(0.25M)是通过将MnSO₄·H₂O和FeSO₄·7H₂O以如下Mn:Fe摩尔比:

[0059] • 实施例6是100:0Mn:Fe

[0060] • 实施例7是90:10Mn:Fe

[0061] • 实施例8是80:20Mn:Fe

[0062] 溶解在400mL去离子水中来制备。通过将14.2g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (阿法埃莎公司) 溶解在400mL去离子水中来制备 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 (0.25M)。使用8% (体积) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 将 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的pH调节至7至8之间。使用Masterflex蠕动泵, 在2小时的时间内将所得 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液缓慢加入到 $\text{MnSO}_4/\text{FeSO}_4$ 溶液中, 同时进行轻微超声处理 (Branson Sonifier 450, 20W)。观察到沉淀物的固体在2小时的时间段内形成。在完全加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液之后, 通过离心分离沉淀物并且重复用去离子水洗涤直至pH达到约7。然后将产物在空气中在60°C下的烘箱中干燥过夜。接着用研钵和研杵研磨干燥的草酸盐沉淀物, 并且在空气中在225°C下加热6小时以获得最终粉末。然后使用17mm模具和使用8000PSI的压力的液压机将粉末形成球粒。然后将球粒粉碎并且过筛至20×40颗粒。使用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 如上制备实施例8-Cu, 其中另一个例外情况是最终加热时间为250°C持续5小时。

[0063] 测试方法

[0064] 管测试

[0065] 将管测试装置用于穿透测试。采用的样品管由聚氯乙烯 (PVC) (内径=6.5mm) 和靠近基部的精细不锈钢网构成。这些管装载有指定体积的用于测试的过滤介质颗粒, 并且通过将其下端反复敲击硬表面而压紧至恒定体积。使用超托 (世伟洛克 (Swagelok)) 配件将样品管连接至挠性特氟隆管。然后使具有期望浓度的测试用气体以指定的流速通过管的顶部 (入口) 部分通过垂直管, 并且然后将通过管 (出口) 的下端离开吸附剂床的排出气体输送到用于分析的检测器。

[0066] 二氧化硫穿透测试:

[0067] 将从商业供应商获得的或根据给定实施例制备的相当于1.7cc体积的过滤介质颗粒的样品转移至以上概述的管测试装置并且称重。轻拍过滤介质颗粒直至人眼观察不到显著的体积减少。然后将管中的样品暴露于大约200mL/min的测试流, 该测试流在来自Linde公司 (加拿大安大略省惠特比 (Whitby, ON, Canada)) 的经认证的气体混合物的空气中含有 $1000 \pm 10\%$ ppm 二氧化硫 (SO_2)。使用MIRAN SapphIRe IR便携式空气分析仪或通过pH改变监测来自滤介质颗粒下游的空气中的穿透 (Fortier等人, 应用表面科学 (Appl. Surf. Sci.) 2007, 253, 3201-3207)。穿透时间定义为从样品的下游观察到20ppm的浓度时的时间。

[0068] 氨气穿透测试:

[0069] 将从商业供应商获得的或根据给定实施例制备的相当于1.7cc体积的过滤介质颗粒的样品转移至以上概述的管测试装置并且称重。轻拍过滤介质颗粒直至人眼观察不到显著的体积减少。然后将管中的样品暴露于大约200mL/min的测试流, 该测试流在来自Linde公司 (加拿大安大略省惠特比) 的经认证的气体混合物的空气中含有 $1000 \pm 10\%$ ppm 氨气 (NH_3)。使用MIRAN SapphIRe IR便携式空气分析仪或通过pH改变监测来自滤介质颗粒下游的空气中的穿透 (Fortier等人, 胶体与界面科学杂志 (J. Coll. Interf. Sci.) 2008, 320, 423-435)。穿透时间定义为从样品的下游观察到20ppm的浓度时的时间。

[0070] 甲醛穿透测试:

[0071] 采用的样品管由玻璃 (内径=9mm) 和靠近基部的ASTM A玻璃料 (145 μm -175 μm) 构成。将这些管装载至0.9cc体积的用于测试的过滤介质颗粒。通过将其下端反复敲击硬表面

来将它们压紧至恒定体积。使用超托(世伟洛克(Swagelok))配件将样品管连接至挠性特氟隆管材。然后使具有期望浓度的甲醛以指定的流速通过管的顶部(入口)部分通过垂直管,并且然后将通过管(出口)的下端离开吸附剂床的排出气体输送到检测器。在这种情况下,使用甲烷化器通过SRI气相色谱仪(GC)分析出口气流以将二氧化碳(CO₂)和甲醛(HCHO)转化为甲烷(CH₄)。火焰离子化检测器(FID)用于检测在CO₂和HCHO的不同时间传来的甲烷。GC中的柱子是30m、直径为0.53mm的RT U-Bond(Restek)。然后将管中的样品暴露于大约250mL/min的测试流,该测试流在来自使用低聚甲醛粉末制备的低聚甲醛的挥发样品的空气中含有约250ppm的HCHO。使用SRI GC监测过滤介质颗粒下游的空气中的穿透。穿透时间定义为在样品的下游观察到1ppm的浓度时的时间。

[0072] 粉末X射线衍射:

[0073] 使用在40kV电压和30mA电流下操作的Phillips PW 1720X射线发生器收集粉末X射线衍射图。该系统配备有Cu K α 辐射源(波长=1.54178Å)和衍射光束单色器。典型的条件是0.05°/步的扫描速率和40s/步的停留时间。将样品研磨成细粉并且安装在铝样品架上。

[0074] 表面积和孔径测量:

[0075] 使用Micromeritics ASAP2010在77K下测定N₂吸附等温线和孔径分布。在测量之前将样品在150°C下脱气2-3天以除去残留的水分。使用利用由Micromeritics提供的软件(ASAP 2010V5.03C)用BJH方法测定孔径分布(1nm-300nm)。BJH方法是已知的方法,并且描述于E.P.Barrett、L.G.Joyner、P.H.Halenda,美国化学会志(J.Am.Chem.Soc.) 73(1951) 373中。

[0076] 表2:实施例1、3、4、6和8的选定特征数据。

实施例	材料	方法	通过XRD的相	BET表面积(m ² /g)	BJH平均孔体积(cm ³ /g)	BJH孔径(nm)
1	MnOx	1	无定形MnOx	214	0.23	4.4
3	85Mn15FeOx	1	无定形MnOx	348	0.23	3.1
4	80Mn20FeOx	1	无定形MnOx	382	0.18	2.6
6	MnOx	2	无定形MnOx	451	0.29	2.3
8	80Mn20FeOx	2	无定形MnOx	487	0.30	2.3

[0077] [0078] 使用如上所述的测试方法用蒸气或气体作用实施例1-8的样品。这些测试结果以及来自可商购获得的Calgon URC(通过用铜化合物、钼化合物和硫酸盐浸渍活性炭制备的惠特莱特(whetlerite)多气体吸附剂)的测试结果如下表3所示。

[0079] 表3:穿透测试结果

实施例 ^{1,2,3}	材料	方法	穿透时间 (分钟)		
			SO ₂ (±10%)	NH ₃ (±10%)	HCHO (±10%)
	Calgon URC ⁴	N/A	83	113	306
	Carulite ⁵	N/A	175	189	N ⁶
1	MnOx	1	278	190	465
4-Cu	80Mn20CuOx	1	231	277	N
4-Zn	80Mn20ZnOx	1	213	273	N
2	90Mn10FeOx	1	221	203	N
3	85Mn15FeOx	1	365	535	495
4	80Mn20FeOx	1	358	503	506
5	75Mn25FeOx	1	289	523	N
6	MnOx	2	380	175	N
8-Cu	80Mn20CuOx	2	229	130	N
7	90Mn10FeOx	2	340	156	N
8	80Mn20FeOx	2	410	180	N

[0081] ¹所有过滤介质颗粒均在20×40筛目尺寸下测试。

[0082] ²样品体积:1.7cc (SO₂,NH₃);0.9cc (HCHO)

[0083] ³平均2-3次测试穿透时间

[0084] ⁴Calgon URC (按原样的),可商购自美国宾夕法尼亚州匹兹堡的卡尔冈碳素公司 (Calgon Carbon Company,Pittsburgh,PA,USA)。

[0085] ⁵Carulite (按原样的,过筛至20×40筛目颗粒),可商购自美国伊利诺斯州秘鲁的卡丽诗公司 (Carus Corporation,Peru,IL,USA)。

[0086] ⁶N表示没有进行测试。

[0087] 用于方法2的制备过程:实施例9-10。

[0088] MnSO₄/FeSO₄混合溶液 (0.25M) 是通过将MnSO₄·H₂O和FeSO₄·7H₂O以如下Mn:Fe摩尔比:

[0089] • 实施例9是80:20Mn:Fe

[0090] • 实施例10是90:10Mn:Cu

[0091] 使用无超声处理 (超声混合) 的磁力搅拌来制备实施例9。如上制备MnSO₄/FeSO₄混合溶液 (0.25M) 和 (NH₄)₂C₂O₄ (0.25M) 溶液。使用8% (体积) NH₃·H₂O将 (NH₄)₂C₂O₄ 溶液的pH调节至约10。使用Masterflex蠕动泵,在剧烈的磁力搅拌下,在15小时的时间内将所得 (NH₄)₂C₂O₄ 溶液缓慢加入到MnSO₄/FeSO₄溶液中。在完全加入 (NH₄)₂C₂O₄ 溶液之后,通过过滤分离沉淀物并且重复用去离子水洗涤直至pH达到约7。然后将产物在空气中在60℃下的烘箱中干燥过夜。接着用研钵和研杵研磨干燥的草酸盐沉淀物,并且在空气中在225℃下加热6小时以获得最终粉末。然后使用17mm模具和使用8000PSI的压力的液压机将粉末形成球粒。然后将球粒粉碎并且过筛至20×40筛目颗粒。使用CuSO₄·5H₂O代替FeSO₄·7H₂O,以与实施例9相同的方式制备实施例10,其中另一个例外情况是最终加热时间为250℃持续5小时。

[0092] 表4:实施例9和10的选定特征数据。

实施例	材料	方法	通过 XRD 的相	BET 表面积(m ² /g)	BJH 平均孔体积(cm ³ /g)	BJH 孔径 (nm)
9	80Mn20FeOx	2	无定形 MnOx	445	N ¹	否
10	90Mn10CuOx	2	无定形 MnOx	434	否	否

[0093]

[0094] ¹N表示未进行分析。

[0095] 表5: 穿透测试结果

[0096]	实施例 ^{1,2,3}	材料	方法	穿透时间 (分钟)		
				SO ₂ (±10%)	NH ₃ (±10%)	HCHO (±10%)
	9	80Mn20FeOx	2	270	146	N ⁴
	10	90Mn10CuOx	2	295	150	否

[0097] ¹所有过滤介质颗粒均在20x40筛目尺寸下测试。

[0098] ²样品体积: 1.7cc (SO₂, NH₃); 0.9cc (HCHO)

[0099] ³平均2-3次测试穿透时间

[0100] ⁴N表示没有进行测试。

[0101] 因此, 公开了用于呼吸防护的过滤介质的实施方案。

[0102] 本文中所引用的所有参考文献及出版物全文以引用方式明确地并入本公开中, 但它们可能与本公开直接冲突的内容除外。虽然本文已举例说明并描述了具体实施方案, 但本领域的普通技术人员应当理解, 在不脱离本公开的范围的情况下, 可用各种替代形式和/或等同形式的具体实施来代替所示出的和所描述的具体实施方案。本申请旨在涵盖本文所讨论的具体实施方案的任何改型或变型。因此, 本公开旨在仅受权利要求及其等同形式的限制。所公开的实施方案仅为举例说明而非限制目的而给出。

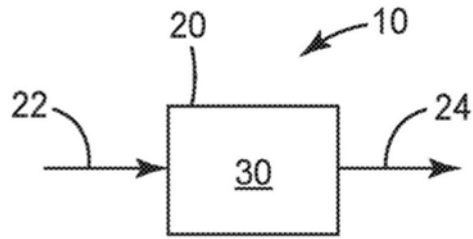


图1

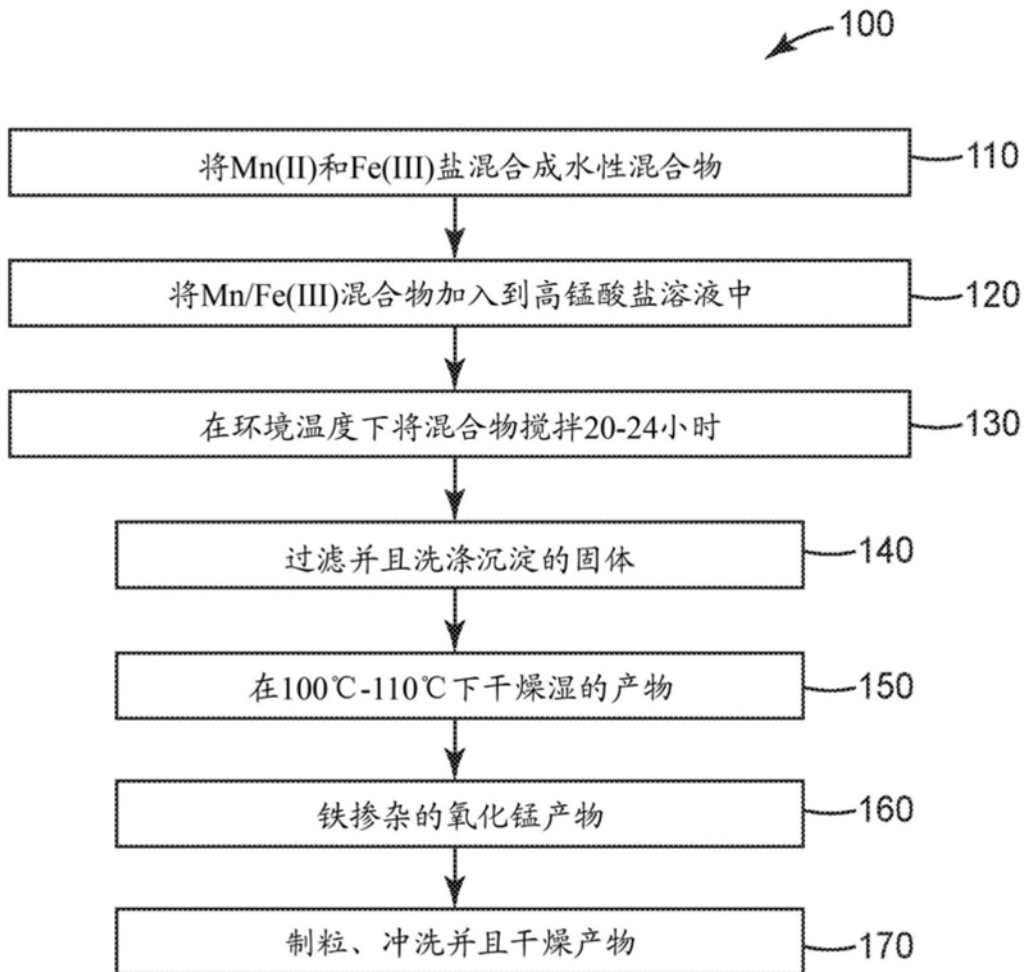


图2

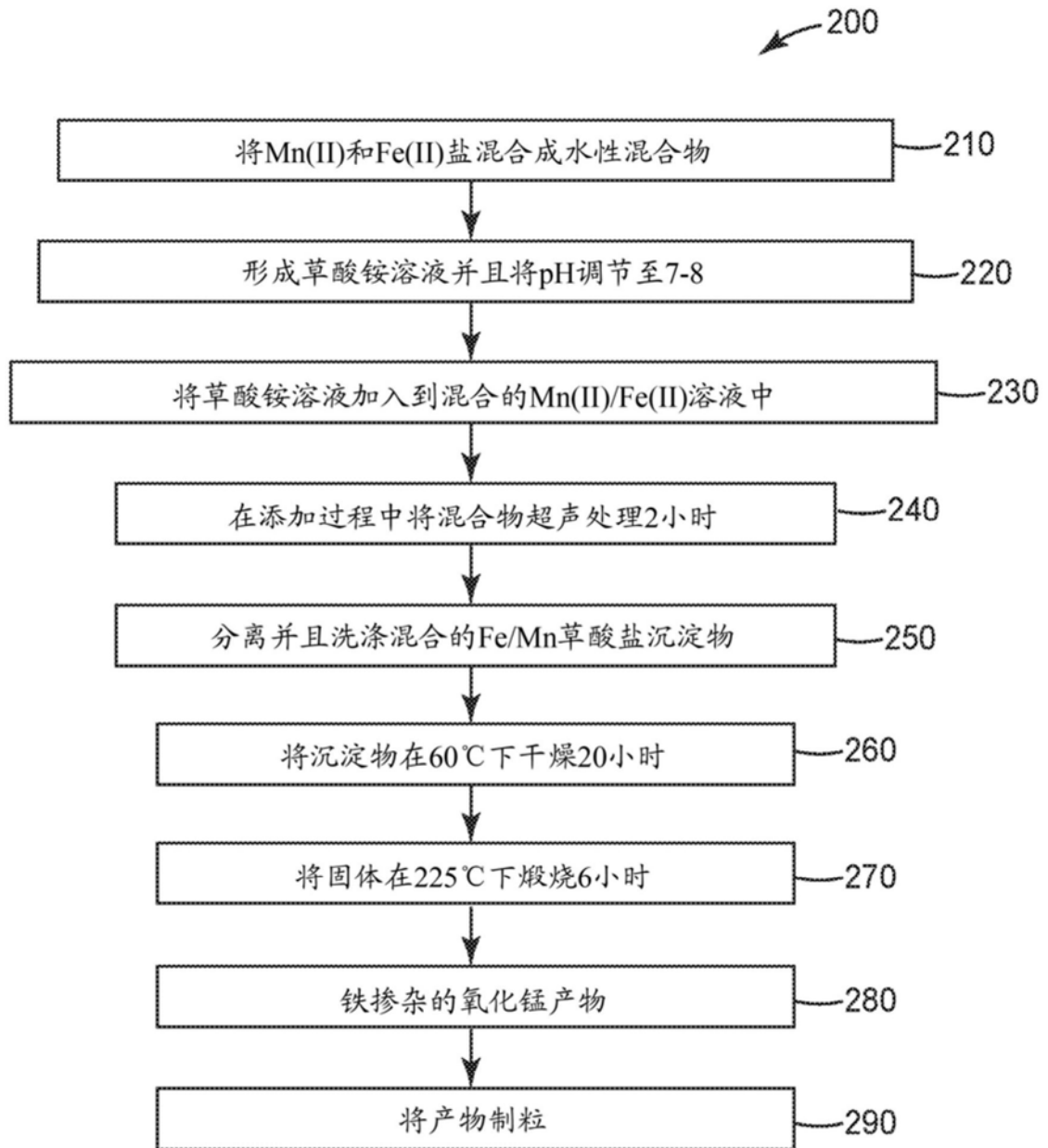


图3