



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102170948 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

(21) 申请号 200980139120. 7

代理人 丁业平 金小芳

(22) 申请日 2009. 09. 02

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*B01D 39/00* (2006. 01)

61/093, 636 2008. 09. 02 US

*B01D 46/00* (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 04. 01

KR 20060042799 A, 2006. 05. 15,

(86) PCT国际申请的申请数据

US 4801311 A, 1989. 01. 31,

PCT/US2009/055649 2009. 09. 02

US 5492882 A, 1996. 02. 20,

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1809410 A, 2006. 07. 26,

W02010/027991 EN 2010. 03. 11

审查员 李素燕

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

专利权人 杰弗里·R·达恩

(72) 发明人 杰弗里·R·达恩 莉萨·M·克罗尔

艾伦·R·西德尔

乔克·W·H·史密斯

菲利普·韦斯特艾希

托马斯·E·伍德

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

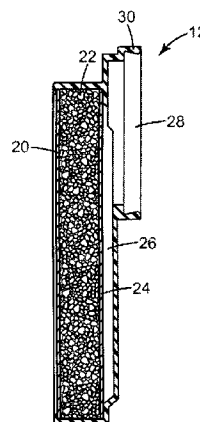
权利要求书1页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

无氨气体空气过滤器

(57) 摘要

一种从空气中去除污染物的过滤器。所述过滤器包括 (a) 在其表面上不具有任何挥发性氨的基材 ; (b) 已浸渍于该基材上的铜 ; 和 (c) 已浸渍于该基材上的钼和 / 或钨。该过滤器可使用含有一种或多种第一铜盐和第二盐的水溶液制得, 该第二盐包含含有钼、钨或两者的多核阴离子。由于可不使用铵基溶液将金属浸渍于基材表面上, 因此避免了进行氨气排放的需要。此外, 在所得基材表面无挥发性氨存在。



1. 一种制备空气过滤器的方法,所述方法包括:

(a) 提供含有一种或多种第一水溶性铜盐并具有小于 8 的 pH 的水溶液,其中含有所述第一水溶性铜盐的所述水溶液不含铜氨络合物;

(b) 提供含有一种或多种第二水溶性盐的水溶液,所述第二水溶性盐包含含有钼、钨或其组合的多核阴离子,且所述水溶液具有小于 8 的 pH;

其中所述含有第一水溶性铜盐的水溶液与所述含有第二水溶性盐的水溶液相同或不同;和

(c) 将基材与一种或多种所述第一水溶性铜盐的水溶液和所述第二水溶性盐的水溶液接触,使得 (1) 铜和 (2) 钼或钨或其组合浸渍于所述基材上。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其还包括 (d) 加热经过所述接触的基材。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中将所述基材加热至至少 80 摄氏度。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中将所述基材在惰性气氛下加热。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述水溶性铜盐为硝酸铜。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述第二水溶性盐包含磷钼酸根阴离子。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述第二水溶性盐包含硅钼酸根阴离子。

8. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述第二水溶性盐包含磷钨酸根阴离子。

9. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述第二水溶性盐包含硅钨酸根阴离子。

10. 根据权利要求 6 所述的方法,其中不使用氨溶液或铵盐将铜、钼或钨浸渍至所述基材上。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一水溶性铜盐的水溶液和所述第二水溶性盐的水溶液的 pH 小于 7。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一水溶性铜盐的水溶液或所述第二水溶性盐的水溶液含有硝酸。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述基材包括活性炭。

## 无氨气体空气过滤器

### 背景技术

[0001] 活性炭、氧化铝、沸石等被广泛用于过滤器具中。由于这些类型的材料的构造和它们通过吸附（吸附和吸收）流体中的组分而与流体相互作用的固有能力和能力，这些类型的材料有时统称为“活性颗粒”- 参见 Senkus 等人的美国专利 5,696,199。它们良好的过滤性质源自提供增加的表面积的高度多孔或褶皱状的表面结构。

[0002] 特别地，活性炭被广泛用于保护人类免于吸入多种毒性或有害蒸汽，包括有毒气体、工业化学品、溶剂和难闻的化合物。其表面多孔性通常得自制造过程中的控制氧化。活性炭衍生自例如煤或椰子壳，并可以粉末、颗粒、成形产品的形式制得，其常用于防毒面具的单独的罐或片。商业活性炭产品的重要性质包括与它们的粒度以及它们的孔结构相关的那些性质。参见，K<sub>IRK</sub>-O<sub>THMER</sub> ENCYCLOPEDIA OF C<sub>CHEMICAL</sub> T<sub>ECHNOLOGY</sub>，第 4 版，John E. Wiley and Sons, 1992, 第 4 卷，Activated Carbon, 第 1015-1037 页。

[0003] 尽管活性炭常用于许多过滤器中，但其不具有去除具有低沸点的气体和蒸汽的重要能力。因此已设计处理，其中将化学品置于碳孔之上和之内以提供对于这种气体和蒸汽的过滤能力。这些处理工艺一般称为“浸渍”法，该处理的结果为浸渍的活性炭。

[0004] 已经开发出各种浸渍剂用于去除多种化学品。在工业（其中预先已知危害物的性质）中，操作为选择用于已知危害物的适当过滤器。因此，有效去除特定化学品类型或化学品种类的过滤器常常用于工业应用中。

[0005] 随时间推移，已创建了用于呼吸保护设备的选择和使用的管理结构以及认可系统。在欧洲和其他地方，欧洲标准 (EN) 系统已被广泛采用，在美国、加拿大和其他国家，采用了国立职业安全与健康研究所 (NIOSH) 标准。

[0006] 对于紧急反应者，过滤基保护系统适用于从事接近化学品释放点的各种任务的人员。尽管快速响应通常是理想的，但如果反应者需要首先辨识在周围空气中的有毒组分以选择适当的过滤器，则延缓是不可避免的。为了避免携带库存的多个不同的过滤器，有利的是具有一种过滤器类型，其可提供抵抗多种危害物的保护。

[0007] 描述可去除多种气体的经处理的碳的第一个美国专利起因于保护第一次世界大战中（其中使用化学试剂）的人员的发展。Robert E. Wilson 和 Joshua C. Whetzel 的 1924 年的专利（美国专利 1,519,470）描述了用金属和它们的氧化物浸渍颗粒状活性炭的若干方法。对于大多数的目的，优选的浸渍剂为金属铜和铜氧化物。通过在该专利中描述的方法制得的产品在之后称为“惠特莱特炭 (whetlerites)”。埃奇伍德兵工厂的工人取得了铜浸渍技术的后续进展，到 20 世纪 40 年代早期，指定为“A 型”惠特莱特炭的铜浸渍的碳为用于美国军事面具的标准罐填充物。该吸附剂通过在氨溶液中用碳酸铜氨络合物 (copper ammine carbonates) 处理活性炭而制得。当经处理的碳被加热至 150°C 或更高时，碳酸铜氨络合物在碳孔中分解形成铜氧化物。在干燥过程中释放氨和二氧化碳。氧化物浸渍剂用作用于保留酸性或可氧化气体和蒸汽的氧化和碱性介质。在 Oglesby 等人的美国专利 1,956,585 中描述了此类浸渍的粒状碳的制备。然而，现在已知用这种铜化合物处理的活性颗粒可与氰化氢 (HCN) 反应而产生一种同样有毒的气体：氰 (NCCN)。已经开发出 Wilson

等人的技术的其他变型,例如参见如下专利:US 2,920,051、DE 1,087,579、FR 1,605,363、JP 7384,984 和 CZ149,995。

[0008] 在对 1924 年 Wilson 等人的活性炭的一个特定的进展中,使用铬(VI)盐协助去除由 HCN 与铜基盐的反应所产生的 NCCN,参见美国专利 1,956,585 和 2,920,050。然而,近年来,出于对环境和健康的考虑,这种 Cr 基材料的使用受到限制。浸渍制剂的深度报道可见于 Grabenstetter, R. J. 和 Blacet, F. E. 的“Military Problems with Aerosols and Nonpersistent Gases”,第 4 章:“Impregnation of Charcoal”,Division 10 Report of US National Defense Research Committee(1946)第 40-87 页。通过使用铬而获得的有利性质也可通过使用如钼、钒或钨的金属而实现。含有这些金属的惠特莱特炭在若干专利中有所描述,包括美国专利 4,801,311 和 7,004,990。

[0009] 后续的研究也探寻了在碳上使用浸渍的有机化合物而改进储存寿命。发现可提供对氯化氰(CN)测试物的储存寿命的明显改进的一种材料为三亚乙基二胺(也称为其他名称,如 TEDA、DABCO 或 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷)。随后,据发现当 TEDA 浸渍于碳上时,其能够直接与氯化氰反应,也能够去除甲基溴和甲基碘。

[0010] 在 1993 年, Doughty 等人(美国专利 5,492,882)描述了在锌氧化物和钼氧化物的存在下使用碳酸铜和硫酸铜。该制剂是对 Wilson 等人的工作和其他工作的进步,因为该制剂掺入钼氧化物,这增加了抗氰化氢(HCN)反应产物氰(NCCN)的能力并避免了较早版本中的铬的使用。此外, Doughty 等人去除了如氨的碱性气体。如下所述, Doughty 等人的方法通常受限于在浸渍过程中氨溶液和氨盐的使用。在制造规模上这些化学品和溶液一般处理昂贵,因为需要专门的通风和涤气设备以满足健康和考虑以及环境释放标准。

[0011] 在 Doughty 等人教导的铜钼化学的一种改型中, Kaiser 等人(US7,425,521)说明了处理碳单块结构的多步法。

[0012] 在美国专利 7,309,513 中, Brey 等人通过用钨代替相对昂贵的钼化合物而同时保持去除 NCCN 和其他碱性气体(如氨)的能力而取得了进步。尽管有该进步, Brey 等人也依赖于使用高 pH 的氨基盐和溶液以将金属浸渍至活性炭和其他基材中。

## 发明内容

[0013] 本发明提供了一种用铜、钼和其他化合物或原子浸渍活性基材的新方法。该方法包括:(a)提供含有一种或多种第一水溶性铜盐并具有小于 8 的 pH 的水溶液;(b)提供含有一种或多种第二水溶性盐的水溶液,该第二盐包含含有钼、钨或其组合的多核阴离子,且所述水溶液具有小于 8 的 pH;其中所述含有第一水溶性铜盐的水溶液可与所述含有第二盐的溶液相同或不同;以及(c)将所述一种或多种溶液与基材接触,使得(1)铜和(2)钼或钨或其组合浸渍于基材上。

[0014] 本发明也提供了一种从空气去除污染物的新过滤器。该新过滤器包括:(a)在其表面上不具有任何挥发性氨的基材;(b)已浸渍于所述基材上的铜;和(c)已浸渍于所述基材上的钼和/或钨。

[0015] 本发明也提供了一种制备空气过滤器的方法,该方法包括:(a)提供含有水溶性铜盐和包含 Cu、Mo、W 或其组合的水溶性多核阴离子的水溶液;以及(b)将基材与所述水溶液接触,使得 Cu、Mo、W 或其组合浸渍于所述基材上。

[0016] 本发明还提供了一种从空气去除污染物的过滤器,该过滤器包括:(a)在其表面上不具有任何挥发性氨的基材;(b)已浸渍于所述基材上的铜;和(c)已浸渍于所述基材上的钼、钨或其组合。

[0017] 本发明的一个显著有益效果是能够使用较低 pH 的非铵基溶液和盐。历史上依赖强碱性氨溶液和铵基盐以增溶必要的金属(通常为 Cu 以及 Cr、Mo、W、Zn 和 Ag 中的一种或多种)并确保金属细致地分布于基材表面。这些氨溶液往往为碱性,即所述氨溶液的 pH 为 7 以上,通常为 9 以上,甚至 10 以上。为了使用碱性铜络合物共浸渍钨或钼化合物,也需要钼和钨化合物在碱性溶液中稳定且可溶。包括钼和钨的多金属氧酸盐的多核钼和钨化合物往往在这些高 pH 下解聚,使得这种盐的溶解和增溶过程往往困难、缓慢且昂贵。本发明可通过使用具有低 pH 的溶液而克服该缺点,并且如果需要,可完全避免使用铜氨络合物,且在此情况下减少或避免使用氨溶液和铵基盐,因此允许制得在基材表面上不含挥发性氨的新过滤器。因此本申请人的发明无需为了从基材去除残余的氨而进行诸如加热的另外的加工步骤。尽管加热步骤通常用于干燥基材并活化浸渍剂,不需要持久加热以去除氨。

[0018] 使用非氨水溶液也是有利的,因为无需在产品制造过程中进行氨气排放。此外,低的但可检测的氨含量从浸渍的基材释放,这取决于在制造过程中的氨处理。尽管有通常低的释放含量,但呼吸器使用者已报告发炎的情况,且释放的氨可妨碍催化剂性能和在多层滤床中的其他吸附剂。此外,在浸渍溶液中不存在氢氧化铵或碳酸铵的情况下,许多浸渍剂遭受一些或所有金属离子作为化合物或相(phases)析出的问题。因此最终产品可表现出去除某些有毒物(包括 HCN)的能力的降低。例如,已测得由含有  $\text{CuCl}_2$  和 Mo 盐的水溶液制得的已知样品具有仅几分钟的 HCN 使用寿命直至 NCCN 透过。该性能起源于金属盐溶液的差的可湿性,特别是在高浓度下。差的可湿性又在孔结构内产生浸渍剂的大的晶粒,而不是如在具有从空气去除多种气体的能力的活性颗粒中通常所观察到的在整个基材表面上的微细金属分布。除了如上所列的有益效果之外,本发明可在单个吸液步骤中进行制备。因此,本发明提供了优于将铜和其他金属传递至活性粒状基材表面的已知方法的多个有益效果。

[0019] 术语表

[0020] “氨”意指  $\text{NH}_3$ ;

[0021] “无氨”意指在基材上基本上没有氨存在;

[0022] “和/或”意指“和”、“或”,以及“和”和“或”的组合;

[0023] “阴离子”意指带负电的离子;

[0024] “水溶液”意指含有水和一种或多种溶质的均匀混合物,该混合物不含显著量的氨;

[0025] “阳离子与含氧阴离子金属比”意指通过含钼或含钨盐的溶解而生成的离解的阳离子与通过盐在水中的溶解而生成的含氧阴离子中的金属原子数的比率,例如,盐  $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  的阳离子与金属比等于 12 除以 6 或者等于 2,因为对于包含于通过该盐的溶解而生成的每个  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$  含氧阴离子中的 12 个钨原子,该物种的溶解产生 6 当量的  $\text{Na}^+$ ;

[0026] “过滤器”意指设计用于从流体去除污染物的设备;

[0027] “多核”意指含有超过 2 个金属原子;

[0028] “显著量的氨”意指在浸渍溶液中的氨含量足够大,使得氨能够在溶液中或在所得浸渍基材中被检测到;

[0029] “基材”意指任何表面,在其上浸渍剂可有效用于它们的预期目的;

[0030] “挥发性”意指能够在约 20°C,80%湿度和 1 大气压下通过过滤器而释放至空气中;和

[0031] “水溶性”意指当与水混合时,分子或化合物可形成均匀溶液。

#### 附图说明

[0032] 图 1 为可使用根据本发明的滤筒 12 的呼吸器 10 的一个例子。

[0033] 图 2 为可以结合本发明使用的滤筒 12 的横截面。

[0034] 图 3 为用于 SO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 透过测试的试管试验装置的示意图。

[0035] 图 4 为自氨气解吸测试输出的图线。

[0036] 图 5a 和 5b 示出与含有 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的水溶液接触的活性炭样品的 X 射线衍射图 (a. u 意指任意单位,且 “theta(θ)” 意指散射角,入射方向与衍射的 X 射线方向之间的角度)。

#### 具体实施方式

[0037] 在本发明的操作中,气体空气过滤器可使用包括如下步骤的方法制得:(a) 提供含有一种或多种第一水溶性铜盐的水溶液;(b) 提供含有一种或多种第二水溶性盐的水溶液,该水溶性盐包含含有钼、钨或其组合的多核阴离子;其中含有第一盐的水溶液与含有第二盐的溶液可相同或不同;以及 (c) 将基材与所述一种或多种溶液接触,使得 (1) 铜和 (2) 钼或钨或其组合浸渍于基材上。

[0038] 如果需要,可将第一和第二盐溶解于与基材接触的单个溶液中。或者,可使用多步法,其中逐步加入每种金属或含金属化合物或相直至所有必要的金属或含金属化合物或相已与基材接触,从而避免将所有的金属化合物溶解于单个溶液的需要。也可使用具有低金属含量的水溶液使基材反复吸液和干燥直至获得所需的金属负载,由此避免由微溶的金属盐生成高浓度水溶液的需要。尽管这种方法理论上可行,但由于具有多个干燥步骤,其导致显著更高的制备成本。

[0039] 可通过例如将基材浸泡于含有各自金属盐的溶液中而用第一和第二金属盐浸渍基材。第一和第二金属盐可以总溶液的约 0.02 至 20 重量%包含于溶剂中。或者,可以将基材首先浸泡于含有第一铜盐的溶液中,然后浸泡于含有第二盐(其包含多核阴离子)的溶液中,反之亦然。水是在用金属化合物浸渍基材中使用的所需溶剂。水是有利的,原因是其环境友好且易得。也可将如 HNO<sub>3</sub> 的其他液体加入水溶液中。所用的水溶液通常具有小于 8,通常小于 7,更通常小于 6 且更通常小于 4 的 pH。

[0040] 作为在溶液中浸泡或沉浸基材的替代形式,也可使用喷雾技术,其中将各自的溶液喷雾至基材上以在其上浸渍金属。此外,也可通过使用螺杆进料器将基材给料穿过浴而使基材与溶液接触。也可使用摇动设备或混合装置以确保基材与溶液之间的良好接触。通常反复施用溶液直至“吸液极限”,在此时基材组分的表面被完全润湿。其为可以施用而不引起溢流(类似于海绵充满而不溢出)的溶液的最大量。吸液极限也称为初湿点。

[0041] 尽管可在每次浸渍之后干燥基材,优选的是仅在最终浸渍之后干燥基材。干燥可

需要进一步处理基材,这反过来又可引起不利影响过滤器性能的磨损。因此,有利地将干燥步骤数保持为最少。在浸渍之后,通常不用水或其他溶剂清洗基材,因为这种清洗步骤会去除浸渍物种。一种干燥方法是加热基材。可在大气压或在真空中加热基材。通常,将基材加热至最多约 250℃,更通常加热至最多约 175 至 225℃。加热通常在惰性气氛下进行。烘箱或输送机或容器可用作进行加热的室。惰性气氛可包含氩气、氮气、二氧化碳和其混合物以及小于约 2 重量%的氧气。惰性气氛的使用允许浸渍剂(例如  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) 热分解至所需的相而不损害活性粒状基材。所用的干燥温度可影响获得的含铜相的种类以及浸渍基材的功能。

[0042] 在浸渍之后,通常在干燥之后,基材可用于从空气去除气体污染物。可去除的气体污染物包括如氰化氢(HCN)、氰(NCCN)的化合物,如氨( $\text{NH}_3$ )的碱性气体,如二氧化硫( $\text{SO}_2$ )的酸性气体和有机蒸汽。

[0043] 可结合本发明使用的第一金属盐的例子包括  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuBr}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CH})_2$  和  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  和其组合和其水合物。优选的铜盐包含硝酸根阴离子。可在与铜盐的混合物中使用另外的金属盐,如上所述。这些另外的盐包括铁、镍和锌的硝酸盐、氯化物和羧酸盐,以及可溶性银盐。第二金属盐的例子包括含有钼酸盐或钨酸盐阴离子的多金属氧酸盐的可溶性盐,其中所述盐的金属-含氧阴离子部分包含多于 2 个钼或钨原子或超过 2 个钼和钨原子的组合。在这些多金属氧酸盐中,阳离子与含氧阴离子金属比为小于 1,更通常小于或等于 0.86。除了钼和钨之外,第二金属盐可包含另外的元素,例如钴、硼、硅、磷、锆和 / 或铁。通常,该另外的元素为硅或磷。

[0044] 历史上,强碱性钼和钨化合物已用于已知的氨溶液中。这些碱性盐具有高的阳离子与含氧阴离子金属比,其中含氧阴离子金属为钼或钨或两者的混合物,如钼酸钠或钨酸钠,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  或  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 其中阳离子与含氧阴离子金属比为 2。在本发明中降低阳离子与含氧阴离子金属比是所需的,因为如钠、钾或铵的惰性阳离子的加入提供极少的气体去除的有益效果,并增加重量且降低最终产品的吸附能力。

[0045] 代表性的例子包括具有如下化学计量的组成的盐:  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 和  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 其中 x 表示水合的水的可变数目。这些盐的阳离子部分可包含提供多金属氧酸盐阴离子在水中的溶解度的任何阳离子。这些阳离子可包括如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Li}^+$  的碱金属阳离子,以及铵和水合氢阳离子和这些阳离子的组合。第二金属盐包括在溶液中产生磷钼酸根、磷钨酸根、硅钼酸根或硅钨酸根阴离子的那些金属盐。

[0046] 基材通常优选在微观和 / 或宏观水平上具有充分褶皱或多孔的表面,使得基材能够用至少约 5 重量%,通常至少约 20 重量%,更通常在约 20 至 30 重量%之间(在累积基础上)的至少铜、钼和 / 或钨金属浸渍。在基材上存在的铜通常为至少 3 重量%,更通常至少 5 重量%,且更通常约 7-15 重量%。在基材上存在的钼和或钨通常为至少 0.5 重量%,更通常为至少 1 重量%,且更通常为约 2-5 重量%。基材例子包括织造或非织造织物、粘合的,熔凝的或烧结的块、扩展表面积粒子和 / 或类似物。合适的扩展表面积基材粒子往往具有至少约 85 平方米 / 克 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ),更通常至少约 500 $\text{m}^2/\text{g}$  至 2000 $\text{m}^2/\text{g}$ ,通常约 900 $\text{m}^2/\text{g}$  至约 1500 $\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积。粒子的 BET 比表面积可通过描述于 ISO 9277:1995(其以全文

引用的方式并入本文) 中的程序进行确定。

[0047] 扩展表面积基材的代表性的例子包括活性颗粒, 如活性炭、沸石、氧化铝、二氧化硅、粒状催化剂载体、这些的组合等。用作浸渍剂的宿主 (host) 的基材粒子可相同或不同。活性颗粒常常包括活性炭, 该活性炭可衍生自多种源, 包括煤、椰子、泥煤、任意这些的组合等。

[0048] 活性粒状基材通常具有微孔、介孔和 / 或大孔特性, 如在 IUPAC Compendium of Chemical Technology, 第 2 版 (1997) 的适用条款中所定义的那样。典型的活性颗粒群体往往包括微孔、介孔和大孔性质的组合。通常, 至少一部分活性颗粒为大孔的, 例如当过滤器介质粒子通过包括溶液浸渍接着真空处理的步骤的方法进行处理时。在这种实施例中, 浸渍剂能够更彻底和完全地浸渍至基材的孔结构中。

[0049] 扩展表面积基材可具有任意的多种尺寸。在过滤器工业中基材粒度一般以目尺寸表示。目尺寸的典型表示以“a×b”给出, 其中“a”指基本上所有粒子都会穿过的网孔密度, “b”指足够高的以致能保留基本上所有粒子的网孔密度。例如, 12×30 的目尺寸意指基本上所有粒子都会穿过网孔密度为 12 线 / 英寸的网孔, 而基本上所有粒子都会被密度为 30 线 / 英寸的网孔密度保留。特征在于 12×30 的目尺寸的活性颗粒包括直径为约 0.5 至 1.5mm 的粒子群体。

[0050] 选择基材粒子的合适目尺寸涉及对气流阻力平衡密度和过滤能力。一般来讲, 更细的目尺寸 (即更小的粒子) 往往不但提供更大的密度和过滤能力, 还能提供更高的气流阻力。平衡这些考虑, 对于在标准呼吸器过滤器中的用途, “a”通常为约 5 至 20, “b”通常为约 15 至约 40, 前提条件是 a 与 b 之间的差值一般在约 5 至约 30 的范围内。发现适于本发明的操作的具体目尺寸包括 12×20、12×30、12×35 和 12×40。然而, 本发明不限于所述目尺寸, 并可应用于任意尺寸的基材。

[0051] 基材也可具有描述于例如 Insley 等人的美国专利 6, 290, 685 中的结构的微复制型表面。

[0052] 除了含有金属的一种或多种浸渍剂之外, 过滤器介质粒子可任选地包括一种或多种其他类型的浸渍剂。例如, 可有利地掺入一种或多种较高分子量的胺官能化浸渍剂。将这些材料描述为较高分子量的胺, 因为它们具有比氨 (分子量大约为 17) 的分子量高得多的分子量, 并因此具有更低的挥发性。

[0053] 合适的胺在室温下为固体或液体。胺往往提供去除氯化氰 (CK)、甲基溴和 / 或甲基碘的能力。合适的胺的代表性例子包括三亚乙基二胺 (TEDA)、三乙胺 (TEA)、吡啶、吡啶-4-羧酸 (P4CA)、这些的组合等。TEDA 特别适于去除 CK。

[0054] 掺入至活性颗粒的胺的量可在宽范围内变化。一般来讲, 若使用过少, 则所得过滤器的 CK 寿命低于所需。在另一方面, 使用过多的胺往往会不当降低过滤器从空气或其他气体去除有机蒸汽的能力。此外, 在一些浸渍量以上, 使用更多的胺仅可观察到极少的额外的有益效果。平衡这些考虑, 过滤器一般包含 0.5 至 15, 更优选 1 至 5 重量%的胺, 以浸渍的基材材料的总重量计。

[0055] 在一些实施例中, 水是理想的可选的浸渍剂。在浸渍的基材用其他浸渍剂, 如金属和胺进行处理之后, 可将水添加至浸渍的基材。水浸渍剂可提供对酸性气体、氨等的增加的过滤效力。当存在时, 以浸渍的基材材料的总重量计 0.2 至 10, 优选 1 至 5 重量%的水是合

适的。其他合适的浸渍剂描述于“Military Problems with Aerosols and Non-persistent gases, Summary of Technical Report of Division 10”, NDRC(1946), 其全文以引用方式并如本文。

[0056] 在本发明的过滤器中所用的浸渍的基材可单独使用或与其他气体过滤介质结合使用。当与其他气体过滤介质结合使用时, 两种或更多种介质类型可进行混合和 / 或设置于分开的滤床层中。每一类气体过滤粒子的相对量可在宽范围内变化。这种过滤器构造的例子可见于例如 Smith 等人的美国专利 6, 344, 071 和 Frund 的美国专利 5, 714, 126。

[0057] 图 1 显示了呼吸器 10, 其具有连接至面罩主体 14 的滤筒 12。滤筒 12 包括一层或多层本发明的空气过滤器。呼吸器 10 也具有带具 16, 该带具协助将面罩主体 14 支承于戴着者的鼻部和嘴部上。面罩主体 14 包括弹性体脸部接触部分 18 和刚性结构部分 19。滤筒 12 连接至刚性结构部分 19, 并可被置换 (如果需要)。

[0058] 如图 2 所示, 滤筒 12 可包括在整个筒入口延伸的稀松布或覆盖纤维网 20。将一层浸渍的活性颗粒过滤器 22 设置于覆盖纤维网 20 和出口纤维网 24 之间作为特别适于从空气去除气体和蒸汽污染物的气体过滤层。气体过滤层 22 可为例如填充床、粘合的吸附剂结构、缠结结构, 和 / 或粘附结构。参见, 例如, Braun 等人的美国专利 5, 078, 132、Senkus 等人的美国专利 5, 696, 199、Springett 等人的 6, 234, 171, 以及 Trend 等人的美国专利申请 2006/0254427 和 Brey 等人的美国专利申请 2006/0096911。因此吸入的空气连续通过覆盖纤维网 20、吸附剂空气过滤器 22 和出口稀松布 24 而进入充气室 26。然后该吸入的空气从充气室 26 通过出口 28 进入内部气体空间, 在此处经净化的空气可被戴着者吸入。滤筒 12 可包括可拆除附着部分 30。可使用例如 Yuschak 等人的美国专利 RE39, 493 所教导的卡扣接合机理将筒连接至面罩主体, 或者其可为例如卡口或螺纹连接。滤筒 12 也可包括通常在活性炭过滤器 22 的上游的粒子过滤器。可将粒子过滤器设置于覆盖纤维网 20 和吸附剂层 22 之间, 或者粒子过滤器可代替覆盖纤维网 20 使用。

[0059] 粒子过滤器可为多种形式, 一个例子为非织造带电纤维网。通常选择粒子过滤层以实现所需的过滤效果, 并且一般来讲, 去除高百分比的悬浮于通过该粒子过滤层的气流中的粒子。对于纤维粒子过滤层, 根据待过滤的物质选择纤维, 并且通常选择纤维使得在模制操作中它们不会变得粘合在一起。粒子过滤层可具有多种形状和形式, 但通常具有约 0.2 毫米 (mm) 至 1 厘米 (cm), 更通常约 0.3mm 至 0.5cm 的厚度, 其可为大致平面的幅材, 或其可为波纹状以提供扩展的表面积, 参见例如 Braun 等人的美国专利 5, 804, 295 和 5, 656, 368。粒子过滤层也可包括通过粘合剂或任何其他合适的方法结合在一起的多个过滤层。基本上, 已知的 (或后来开发的) 用于形成粒子过滤层的任何合适的材料均可用于过滤材料。熔喷纤维网, 如在 Wentz, Van A., Superfine Thermoplastic Fibers, 48 Indus. Engn. Chem. 1342 及后续页 (1956) 中教导的那些, 特别是当为永久带电 (驻极体) 形式时是尤其可用的 (参见例如 Kubik 等人的美国专利 No. 4, 215, 682)。这些熔喷纤维可以是有效纤维直径小于约 20 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 的微纤维 (称为“吹塑微纤维”, 简称 BMF), 通常为约 1 至 12  $\mu\text{m}$  的微纤维。可以根据 Davies, C. N. 的 The Separation Of Airborne Dust Particles, INSTITUTION OF MECHANICAL ENGINEERS, London, Proceedings 1B, 1952 确定有效纤维直径。特别优选的是含有由聚丙烯、聚 (4-甲基-1-戊烯) 及其组合形成的纤维的 BMF 网。如在 van Tuijthout 的美国再审查专利 31, 285 中教导的带电荷的形成原纤维的膜的纤维也可以为合适的, 以及松香-羊

毛纤维网和玻璃纤维网或溶液吹塑网、或静电喷涂纤维网,特别是以微薄膜的形式。如授予 Eitzman 等人的美国专利 6,824,718、授予 Angadjivand 等人的美国专利 6,783,574、授予 Insley 等人的美国专利 6,743,464、授予 Eitzman 等人的美国专利 6,454,986 和 6,406,657 以及授予 Angadjivand 等人的美国专利 6,375,886 和 5,496,507 所公开的那样,可以让纤维接触水将电荷赋予纤维。如授予 Klasse 等人的美国专利 4,588,537 所公开的那样,可以通过电晕充电,或如授予 Brown 的美国专利 4,798,850 所公开的那样,通过摩擦充电将电荷赋予纤维。

[0060] 覆盖纤维网(入口和出口)通常不为粒子过滤结构提供任何显著的过滤有益效果,尽管其可保护粒子过滤层,并在设置于粒子过滤层外部(或上游)时可充当预过滤器。可将覆盖纤维网成形为具有约 5 至 50g/m<sup>2</sup>(通常 10 至 30g/m<sup>2</sup>)的基重。在覆盖纤维网中使用的纤维通常具有约 5 微米至 24 微米的平均纤维直径,通常为约 7 微米至 18 微米,更通常为约 8 微米至 12 微米。

[0061] 用于覆盖纤维网的适当材料为吹塑微纤维(BMF)材料,尤其是聚烯烃 BMF 材料,例如聚丙烯 BMF 材料(包括聚丙烯共混物,并且也包括聚丙烯和聚乙烯的共混物)。制造用于覆盖纤维网的 BMF 材料的适当工艺在授予 Sabee 等人的美国专利 4,013,816 中有所描述。可以通过将纤维收集在光滑表面(典型地为表面平滑的滚筒)上形成网。还可使用纺粘纤维。

[0062] 通常的覆盖纤维网可以由聚丙烯或包含 50 重量%或更多聚丙烯的聚丙烯/聚烯烃共混物制成。覆盖纤维网中适用的聚烯烃材料可以包括(例如)单种聚丙烯、两种聚丙烯的共混物、聚丙烯与聚乙烯的共混物、聚丙烯与聚(4-甲基-1-戊烯)的共混物和/或聚丙烯与聚丁烯的共混物。用于覆盖纤维网的纤维的一个例子是由得自 Exxon Corporation 的聚丙烯树脂“Escorene 3505G”制成的聚丙烯 BMF,其提供约 25g/m<sup>2</sup>的基重和在 0.2 至 3.1 范围内的纤度(在 100 根纤维上测量的平均值约 0.8)。另一种合适的纤维是聚丙烯/聚乙烯 BMF(由包含 85%的树脂“Escorene 3505G”和 15%的也得自 Exxon Corporation 的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物“Exact 4023”的混合物制成),其提供约 25g/m<sup>2</sup>的基重和具有约 0.8 的平均纤度。合适的纺粘材料可以商品名“Corosoft Plus 20”、“Corosoft Classic 20”和“CorovinPP-S-14”得自 Corovin GmbH(Peine, Germany),梳理成网的聚丙烯/粘胶纤维材料可以商品名“370/15”得自 J. W. Suominen OY(Nakila, Finland)。可以在本发明中使用的覆盖纤维网的实例在(例如)授予 Angadjivand 的美国专利 6,041,782、授予 Bostock 等人的美国专利 6,123,077 和授予 Bostock 等人的国际专利 WO 96/28216A 中有所公开。

[0063] 实例

[0064] 气体测试方法

[0065] 常规:

[0066] 在测试之前,通过干燥至恒重或在含有可产生约 85%相对湿度(RH)的环境的盐浆液的室中增湿至恒重而对活性炭基材进行预处理。所述盐浆液在 100 毫升(mL)去离子(DI)水中包含 500 克(g)KBr。将标记为“干”的样品干燥至恒重,然后用低于 15% RH 的作用气流进行测试。所述作用气体为包含 SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、HCN 或环己烷(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)的空气。将标记为“湿”的样品增湿至恒重,然后用 80% RH 的作用气流进行测试。将标记为干-湿的样品干燥至恒重,然后用 80% RH 的作用气流进行测试。

**[0067] SO<sub>2</sub> 透过测试 :**

[0068] 将相当于 0.75g Kuraray GC 的体积的小的浸渍碳的样品称重并转移至具有图 3 所示的构造的管测试设备中。“轻拍”所述碳直至人眼观察不到显著的体积降低。然后将管中的碳样品暴露于 200mL/min 的含有 1000 份每一百万份 (ppm) 二氧化硫 (SO<sub>2</sub>) 的经处理的空气 (< 15% RH 或 80% RH) 的测试流。将在活性炭样品下游的空气鼓泡至 100mL 涤气溶液中 (其由蒸馏水和约 0.5g KCl 或 NaCl 组成)。使用 pH 电极监测涤气溶液的 pH 以得到 SO<sub>2</sub> 透过。透过时间定义为在碳样品的下游观察到 36ppm 的 SO<sub>2</sub> 浓度时的时间。

**[0069] NH<sub>3</sub> 透过测试 :**

[0070] 将相当于 0.75g Kuraray GC 的体积的小的浸渍碳的样品称重并转移至图 3 所示的管测试设备中。“轻拍”所述碳直至人眼观察不到显著的体积降低。然后将管中的碳样品暴露于 200mL/min 的含有 1000ppm 氨 (NH<sub>3</sub>) 的经处理的空气 (< 15% RH 或 80% RH) 的测试流。将在碳样品下游的空气鼓泡至 100mL 涤气溶液中 (其由蒸馏水和约 0.5g KCl 或 NaCl 组成)。使用 pH 电极监测涤气溶液的 pH 以得到 NH<sub>3</sub> 透过。透过时间定义为在碳样品的下游观察到 3.6ppm 的浓度时的时间。

**[0071] HCN 透过测试 :**

[0072] 将相当于 0.75g Kuraray GC 的体积的小的浸渍碳的样品称重并转移至类似于图 3 所示的设备,但具有带有火焰电离检测器的气相色谱仪 (GC-FID) 的管测试设备中。“轻拍”所述碳直至人眼观察不到显著的体积降低。然后将管中的碳样品暴露于大约 250mL/min 的含有约 2000ppm 氰化氢 (HCN) 的经处理的空气 (< 15% RH 或 80% RH) 的测试流。使用 GC-FID 系统监测在碳样品下游的空气以得到 HCN (作用气体) 和氰 ((NCCN), HCN 的常见分解产物) 的透过。透过时间定义为在碳样品的下游观察到 5ppm 的浓度时的时间。

**[0073] C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 透过测试 :**

[0074] 将相当于 0.75g Kuraray GC 的体积的小的浸渍碳的样品称重并转移至类似于图 3 所示的设备,但具有傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 的管测试设备中。“轻拍”所述碳直至人眼观察不到显著的体积降低。然后将管中的碳样品暴露于大约 200mL/min 的含有约 2000ppm 环己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) 的经处理的空气 (< 15% RH) 的测试流。使用 FT-IR 系统检测碳样品下游的空气以得到 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 透过。透过时间定义为在碳样品的下游观察到 5ppm 的浓度时的时间。

**[0075] 氨解吸测试 :**

[0076] 将相当于 0.75g Kuraray GC 的体积的小的浸渍碳的样品称重并转移至图 3 所示的管测试设备中。“轻拍”所述碳直至人眼观察不到显著的体积降低。然后将管中的碳样品暴露于大约 200mL/min 的经处理的空气 (80% RH) 的测试流。将在碳样品下游的空气鼓泡至 100mL 涤气溶液中,该涤气溶液由蒸馏水和约 0.5g KCl 或 NaCl 组成。使用 pH 电极监测涤气溶液的 pH。由于空气气体的溶解,测试的所有样品均显示 pH 的初始增加。pH 的后续 (在 400 分钟时或 400 分钟之后) 增加解释为碱性化合物 (如氨) 从进行测试的样品损失,且在该后一阶段的 pH 的减小归因于来自空气流的 CO<sub>2</sub> 溶解于涤气溶液中。如图 4 所示。

**[0077] 浸渍方法 :**

[0078] 将所选的盐以所需的浓度溶解于水中。然后用足够的盐溶液浸渍干燥或酸浸渍的活性炭以达到其吸液极限。这使得颗粒开始粘结在一起。在用盐溶液进行吸液之后,然后

在所选温度下干燥碳。

[0079] 浸渍的碳在氩气气氛下干燥。例如,观察到与含  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的水溶液接触,并在约  $80^\circ\text{C}$  至  $130^\circ\text{C}$  的最大最终干燥温度下干燥的活性炭基材具有存在于活性炭基材上的碱式硝酸铜 ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ )。随着最终加热温度在此范围内增加,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  向作为主要浸渍剂相的  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  的转化增加。这伴有  $\text{NH}_3$  吸收能力的减小。使用粉末 x 射线衍射确定了  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  作为主要浸渍剂相存在。 $\text{CuO}$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的衍射图案分别获自粉末衍射标准联合委员会 (JCPDS) 的国际衍射数据中心 (ICDD) 数据库 2.16 版的文件号 05-0661 和 45-0594。ICDD 位于美国宾夕法尼亚州新城广场。与含  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的水溶液接触,并在  $120^\circ\text{C}$  下干燥的活性炭基材的 x 射线衍射图示于图 5a。

[0080] 加热  $130^\circ\text{C}$  以上导致增加量的  $\text{CuO}$  在活性炭基材上形成,从而得到浸渍剂相的混合物。加热至约  $190^\circ\text{C}$  -  $220^\circ\text{C}$  将一些或全部浸渍剂转化为  $\text{CuO}$  相。

[0081] 具有  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  作为主要浸渍剂相并含有多核钼或钨阴离子的浸渍的活性炭样品显示出对  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{HCN}$  的良好过滤能力,以及对  $\text{NCCN}$  较小的过滤能力。在导致  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  浸渍剂转化为  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  的温度下在惰性气氛中干燥的浸渍的活性炭在如下实例 10 和 11 中描述。由这些样品获得的流动测试结果是典型的由也用包含多核钼阴离子的盐溶液浸渍的  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  浸渍的活性炭获得的结果。这些结果列于如下表 1 中。

[0082] 观察到与含  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的水溶液接触并在约  $190^\circ\text{C}$  至  $220^\circ\text{C}$  的最大最终干燥温度下干燥的活性炭基材具有在活性炭基材上存在的作为主要浸渍剂相的氧化铜 ( $\text{CuO}$ )。这通过使用粉末 X 射线衍射 (与 ICDD PDF-2 条目 #00-089-5898 匹配) 而得以确定。与含  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的水溶液接触,并在  $200^\circ\text{C}$  下干燥的活性炭基材的 x 射线衍射图示于图 5b。具有  $\text{CuO}$  作为主要浸渍剂相并含有多核钼或钨阴离子的浸渍的活性炭样品显示出对  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{HCN}$  以及  $\text{NCCN}$  气体的良好过滤能力。在导致  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  浸渍剂转化为  $\text{CuO}$  的温度下在惰性气氛中干燥的浸渍的活性炭在如下实例 1b-9 和 12-14 中描述。

[0083] 在图 5a 和 5b 中,指出  $\text{CuO}$  和  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  的主要 Bragg 峰位置以供参考。 $\text{CuO}$  在图 5b 中指出,且  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  在图 5a 中指出。

#### [0084] 溶液制备方法

[0085] 含有  $\text{HNO}_3$  的溶液通过将购自 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA 的 70% 浓缩的试剂级  $\text{HNO}_3$  在蒸馏水中稀释而制得。

[0086] 含有  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的溶液通过将所需量的购自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA 的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  或相当的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (A. C. S. 级) 在蒸馏水中溶解而制得。

[0087] 含有  $\text{CuCl}_2$  溶液的溶液通过将所需量的购自 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA 的  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (试剂级) 在蒸馏水中溶解而制得。

[0088] 含有  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  的溶液通过将所需量的来自 Anachemia, Montreal, Canada 的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (A. C. S. 级) 在蒸馏水中溶解而制得。

[0089] 含有  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的溶液通过将适当量的获自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA 的试剂级磷钼酸水合物 ( $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 在蒸馏水中溶解而制得。每络合物的水分子的数目  $x$  如下测定:在 TGA 中,在空气中以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的扫描速率将 45mg 的  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  自室温加热至  $600^\circ\text{C}$ 。分析加热前后的数据,得到估计值  $x = 27 \pm 2$ 。

[0090] 含有  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的溶液通过将适当量的获自 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO,

USA 的试剂级磷钨酸水合物 ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 在蒸馏水中溶解而制得。每络合物的水分子的数目  $x$  如下测定: 在 TGA 中, 在空气中以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的扫描速率将 29mg 的  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  自室温加热至  $500^\circ\text{C}$ 。分析加热前后的数据, 得到估计值  $x = 22 \pm 2$ 。

[0091] 含有  $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的溶液通过将适当量的获自日本的 Fluka、Sigma-Aldrich, CH-9471, Buchs 的工业级磷钼酸钠盐合物 ( $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 在蒸馏水中溶解而制得。每络合物的水分子的数目  $x$  如下测定: 在 TGA 中, 在空气中以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的扫描速率将 21mg 的  $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  自室温加热至  $500^\circ\text{C}$ 。分析加热前后的数据, 得到估计值  $x = 19 \pm 2$ 。

[0092] 含有  $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的溶液通过将适当量的获自 Aldrich, St. Louis, MO, USA 的磷钨酸钠水合物 (99.9+%) ( $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 在蒸馏水中溶解而制得。每络合物的水分子的数目  $x$  如下测定: 在 TGA 中, 在空气中以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的扫描速率将约 54mg 的  $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  自室温加热至  $500^\circ\text{C}$ 。分析加热前后的数据, 得到估计值  $x = 13 \pm 2$ 。

[0093] 含有  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的溶液通过将适当量的获自 Aldrich, St. Louis, MO, USA 的硅钼酸 ( $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) (未公开纯度, 仅用于研究目的) 在蒸馏水中溶解而制得。每络合物的水分子的数目  $x$  如下测定: 在 TGA 中, 在空气中以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的扫描速率将约 54mg 的  $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  自室温加热至  $500^\circ\text{C}$ 。分析加热前后的数据, 得到估计值  $x = 25 \pm 2$ 。

#### [0094] 实例 1:

[0095] 本发明的浸渍的基材通过使活性炭与浸渍溶液接触, 并在高温下干燥该混合物而制得。可得自 Kuraray Chemical Co., Ltd., Osaka, Japan 的  $12 \times 35$  Kuraray GC 型活性炭用作基材。最终浸渍溶液如下制得: 将在水中含有 4 摩尔 (摩尔/升: “M”)  $\text{HNO}_3$  的酸性溶液与金属盐混合以获得  $2.4\text{M Cu}(\text{NO}_3)_2$  和  $0.035\text{M H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的浓度。碳和浸渍溶液以  $1\text{g} : 0.8\text{mL}$  的比率结合。然后在氩气氛中在  $110^\circ\text{C}$  下干燥该混合物 0.5 小时, 接着在  $200^\circ\text{C}$  的高温下干燥该混合物 2 小时。

#### [0096] 实例 1b:

[0097] 实例 1b 类似于实例 1 而制得, 不同的是使用两个步骤。在步骤 1 中, 使 7mL 的  $1.6\text{M Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.02\text{M H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和  $4\text{M HNO}_3$  的水溶液与 10g 活性炭接触。然后在氩气中在  $110^\circ\text{C}$  下干燥该混合物 0.5 小时, 然后在  $170^\circ\text{C}$  下干燥该混合物 40 分钟。在干燥之后, 浸渍的样品与另外 5mL 的  $1.6\text{M Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.02\text{M H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和  $4\text{M HNO}_3$  的水溶液接触。在氩气中在  $110^\circ\text{C}$  下干燥该两次浸渍的样品 0.5 小时, 接着在  $200^\circ\text{C}$  下干燥该两次浸渍的样品 2 小时。

#### [0098] 实例 2:

[0099] 十克 (10g) Kuraray GC 活性炭用 7mL 的  $1.2\text{M Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.02\text{M H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和  $0.4\text{M CuCl}_2$  的水溶液浸渍。在氩气中在  $110^\circ\text{C}$  下干燥该混合物 0.5 小时, 接着在  $170^\circ\text{C}$  下干燥该混合物 45 分钟。在干燥之后, 使浸渍的碳与 5mL 的  $1.2\text{M Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.02\text{M H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和  $0.4\text{M CuCl}_2$  的第二水溶液接触。在氩气中在  $110^\circ\text{C}$  下干燥该两次浸渍的样品 0.5 小时, 接着在  $220^\circ\text{C}$  下干燥该两次浸渍的样品 2 小时。

#### [0100] 实例 3:

[0101] Kuraray GC 活性炭样品在两步法中进行浸渍。首先, 以  $0.8\text{mL}$  硝酸溶液每克活性炭的比率用  $5\text{M HNO}_3$  水溶液浸渍碳样品。在惰性气氛中在  $100^\circ\text{C}$  下干燥该浸渍的碳 2 小时。然后用对于每 g 经处理的活性炭  $0.8\text{mL}$  第二水溶液浸渍该经处理的碳, 所述第二水溶液为

1.7M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和  $0.02\text{MH}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。在氩气中在  $200^\circ\text{C}$  的温度下干燥该两次浸渍的碳 2 小时。

[0102] 实例 4：

[0103] 实例 4 如实例 1 所述制得，不同的是所用的活性炭为来自 Calgon Carbon Corporation, Pittsburgh, PA 的 CDND 1230。

[0104] 实例 5：

[0105] 实例 5 如实例 1b 所述在两个步骤中制得，不同的是第二盐为  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  而不是  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。在每个吸液步骤中，使 10g 活性炭与 8mL 水溶液接触，所述水溶液为 1.2M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.016\text{MH}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和 2.0M  $\text{HNO}_3$ 。

[0106] 实例 6：

[0107] 实例 6 如实例 1 所述制得，不同的是所用的活性炭为可得自 Kuraray Chemical Co. 的 Kuraray GG。

[0108] 实例 7：

[0109] 实例 7 如实例 1 所述制得，不同的是第二盐为  $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  而不是  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

[0110] 实例 8：

[0111] 实例 8 如实例 5 所述制得，不同的是第二盐  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  由  $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  代替。

[0112] 实例 9：

[0113] 十克 Kuraray GC 活性炭用 8mL 的 1.2M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.015\text{MH}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和 2M  $\text{HNO}_3$  的水溶液浸渍。在氩气中在  $110^\circ\text{C}$  下干燥该混合物 2 小时。在干燥之后，使浸渍的碳与 8mL 的 1.2M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.015\text{M H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和 2M  $\text{HNO}_3$  的第二水溶液接触。在氩气中在  $110^\circ\text{C}$  下干燥该两次浸渍的碳 1 小时，接着在  $200^\circ\text{C}$  下干燥该两次浸渍的碳 2 小时。

[0114] 实例 10：

[0115] 本发明的浸渍的活性炭通过使活性炭与浸渍溶液接触，并在高温下干燥该混合物而制得。可得自 Kuraray Chemical Co. 的  $12 \times 35$  Kuraray GC 型活性炭用作基材。浸渍溶液通过混合第一盐而制得，以 1g 碳对 0.7mL 溶液的比率使水溶液浸渍至碳样品中，所述水溶液为 1.71M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和  $0.016\text{MH}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。在氩气氛中在  $120^\circ\text{C}$  下干燥该浸渍的碳 2 小时。

[0116] 实例 11：

[0117] 在两步法中使用两种不同的浸渍溶液浸渍 Kuraray GC 活性炭。第一溶液为在水中的  $0.032\text{M H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。以 1g : 0.7mL 的比率结合活性炭和第一溶液。在惰性气氛中在  $120^\circ\text{C}$  下干燥该混合物 2 小时。以 1g 碳对 0.7mL 浸渍溶液的比率用  $3.42\text{M Cu}(\text{NO}_3)_2$  的水溶液进一步浸渍该干燥的浸渍的碳。在氩气氛中在  $120^\circ\text{C}$  下干燥该两次浸渍的碳 2 小时。

[0118] 实例 12：

[0119] 以 1g 对 0.8mL 的比率用混合盐的水溶液浸渍 Kuraray GC 活性炭样品。所述浸渍溶液为在水中的  $0.9\text{M Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.02\text{M H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和  $0.4\text{M CuCl}_2$ 。在氩气氛中在  $200^\circ\text{C}$  下干燥该浸渍的碳 2 小时。

[0120] 实例 13：

[0121] 以 1g 对 0.75mL 的比率用两种盐的水溶液浸渍 Kuraray GC 活性炭。所述浸渍溶液为在水中的 1.7M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和 0.02M  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。在氩气氛中在 200℃ 下干燥该浸渍的碳 2 小时。

[0122] 实例 14：

[0123] 使十克 (10g) Kuraray GC 活性炭与 8mL 水溶液接触，所述水溶液为 0.7M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、0.2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.3M  $\text{CuCl}_2$  和 0.02M  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。在氩气中在 200℃ 下干燥该混合物 2 小时，接着在空气中在 120℃ 下另外干燥该混合物 1 小时。

[0124] 使用如上所述的测试方法用蒸汽或气体作用实例 1-14 的样品。测试结果与得自美国专利 5,492,822 和 7,309,513 的重现实例的测试结果一起示于如下表 1 中。

[0125] 表 1

[0126] 干透过测试结果

[0127]

| 专利或<br>实例#           | 重量%<br>负载 ( $\pm 2\%$ ) | 透过时间(min.)                |               |               |     |      |
|----------------------|-------------------------|---------------------------|---------------|---------------|-----|------|
|                      |                         | $\text{C}_6\text{H}_{12}$ | $\text{SO}_2$ | $\text{NH}_3$ | HCN | NCCN |
| CI <sup>1</sup>      | ~30                     | 118                       | 52            | 64            | 78  | 63   |
| C2 美国专利<br>7,309,513 | ~                       | 87                        | 53            | 100           | 67  | 24   |
| 1                    | 20                      | 152                       | 50            | 77            | 63  | 60   |
| 1b                   | 20                      | 161                       | 50            | 76            | 63  | 65   |
| 2                    | 22                      | 129                       | 40            | 102           | 49  | 36   |
| 3                    | 13                      | 115                       | 54            | 64            | 52  | 52   |
| 4                    | 21                      | 119                       | 65            | 90            | 54  | 50   |
| 5                    | 31                      | 135                       | 70            | 89            | 65  | 57   |
| 6                    | 22                      | 130                       | 92            | 75            | 62  | 56   |
| 7                    | 21                      | 161                       | 71            | 82            | 73  | 68   |
| 8                    | 23                      | 127                       | ~             | 75            | 68  | 54   |
| 9                    | 19                      | 110                       | 65            | 85            | 63  | 62   |
| 10                   | 18                      | 137                       | 82            | 93            | 63  | 30   |
| 11                   | 34                      | 112                       | 95            | 152           | 98  | 27   |
| 12                   | 13                      | 176                       | 40            | 73            | 44  | 36   |
| 13                   | 14                      | 146                       | 47            | 38            | 49  | 49   |
| 14                   | 12                      | 135                       | 43            | 60            | 38  | 33   |

[0128] <sup>1</sup>Calgon URC, 可商购自 Calgon Carbon Company, Pittsburgh, PA, USA。

[0129] 表 2

[0130] 湿透过测试结果

[0131]

| 专利或<br>实例#      | 透过时间(min.)                     |                 |                 |     |      |
|-----------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----|------|
|                 | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | SO <sub>2</sub> | NH <sub>3</sub> | HCN | NCCN |
| C1 <sup>1</sup> | 19                             | 212             | 303             | 107 | 90   |
| 1               | 15                             | 158             | 256             | 71  | 60   |
| 1b              | 15                             | 146             | 260             | 79  | 60   |
| 3               | 3                              | 142             | 187             | 52  | 41   |
| 4               | 10                             | 148             | 212             | 74  | 55   |
| 12              | 28                             | 154             | 164             | 41  | 27   |
| 13              | 27                             | 173             | 147             | 63  | 57   |
| 14              | 22                             | 141             | 135             | 33  | 22   |

[0132] <sup>1</sup>Calgon URC, 可商购自 Calgon Carbon Company, Pittsburgh, PA, USA。

[0133] 表 3

[0134] 干-湿透过测试结果

[0135]

| 专利或<br>实例#      | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 透过时间<br>(min) |
|-----------------|----------------------------------------------|
| C1 <sup>1</sup> | 81                                           |
| 1               | 66                                           |
| 1b              | 71                                           |
| 3               | 81                                           |
| 4               | 60                                           |
| 12              | 110                                          |
| 13              | 99                                           |
| 14              | 100                                          |

[0136] <sup>1</sup>Calgon URC, 可商购自 Calgon Carbon Company, Pittsburgh, PA, USA。

[0137] 如上所示的结果说明了不使用氨或含氨溶液而根据本发明浸渍的活性炭基材可去除如 SO<sub>2</sub> 的酸性气体和如 NH<sub>3</sub> 的碱性气体以及 HCN 和如环己烷的有机蒸汽。

[0138] 在不脱离本发明的精神和范围的前提下, 可对本发明进行各种修改和更改。因此, 本发明并不限于上述内容, 而是受以下权利要求书和其任何等同物提及的限制的控制。

[0139] 本发明也可以在不存在本文未具体描述的任何元件的情况下适当地实施。

[0140] 以上引用的所有专利和专利申请, 包括在背景技术章节中的那些, 均以全文引用方式并入本文。当这些并入的文件中的公开内容与上述说明书之间存在冲突或差异时, 应以上述说明书为准。

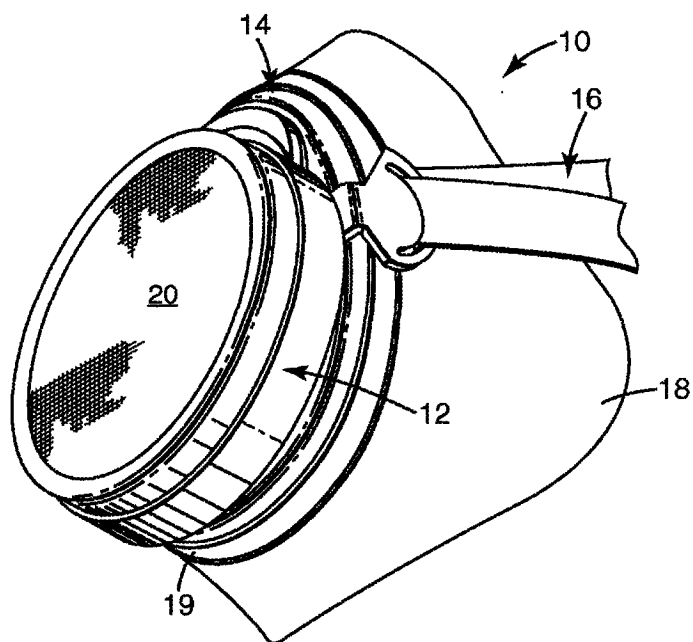


图 1

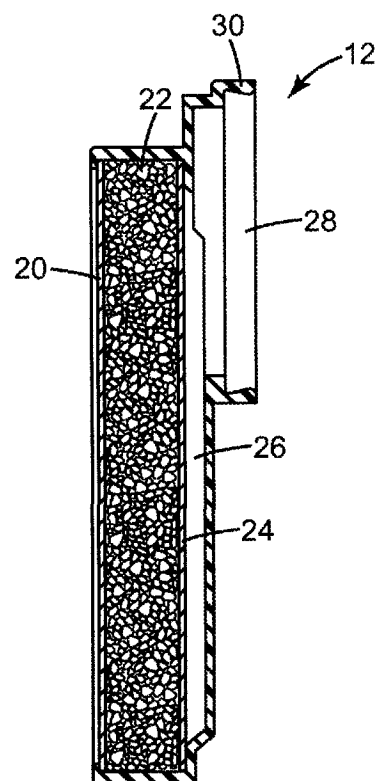


图 2

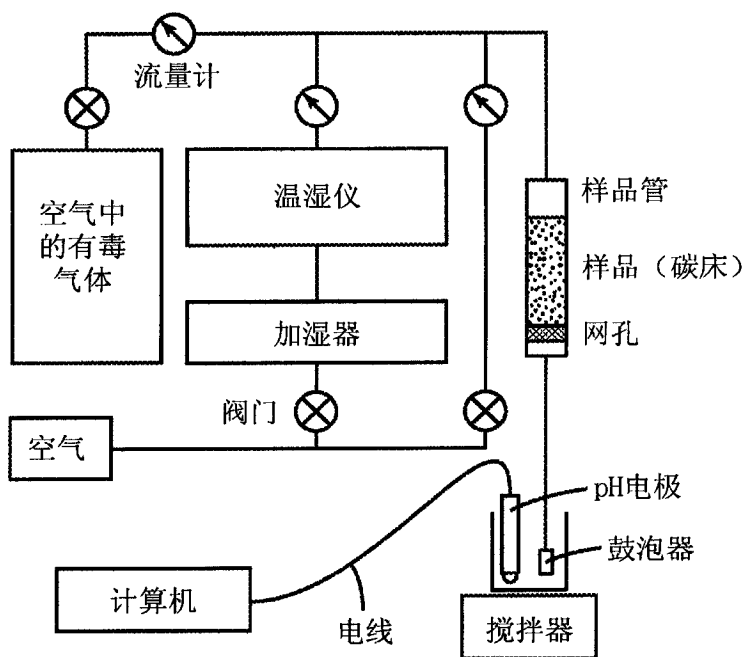


图 3

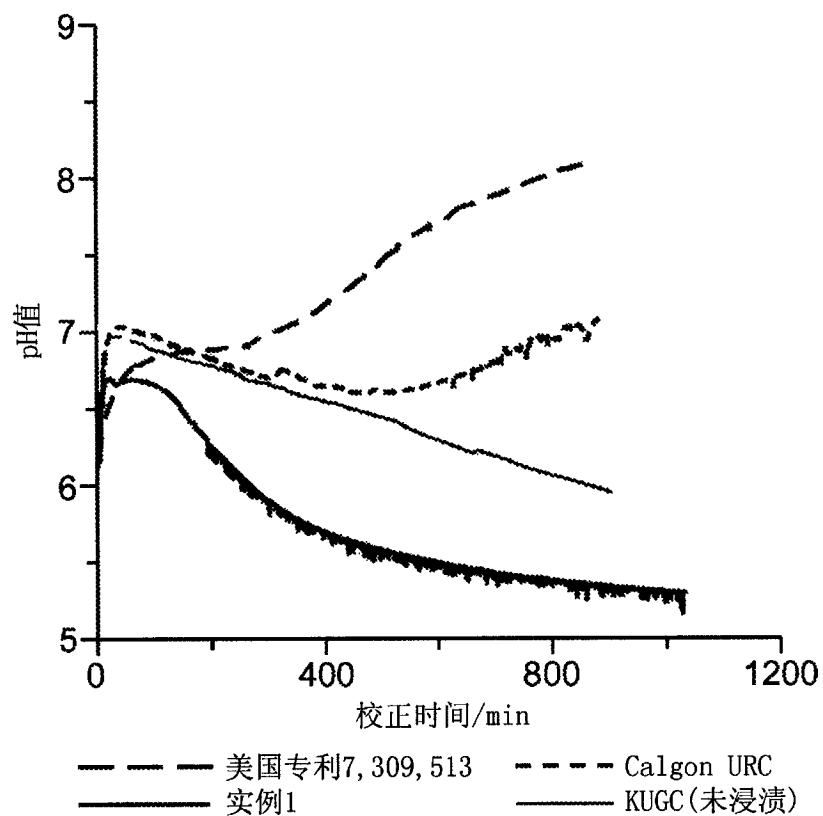


图 4

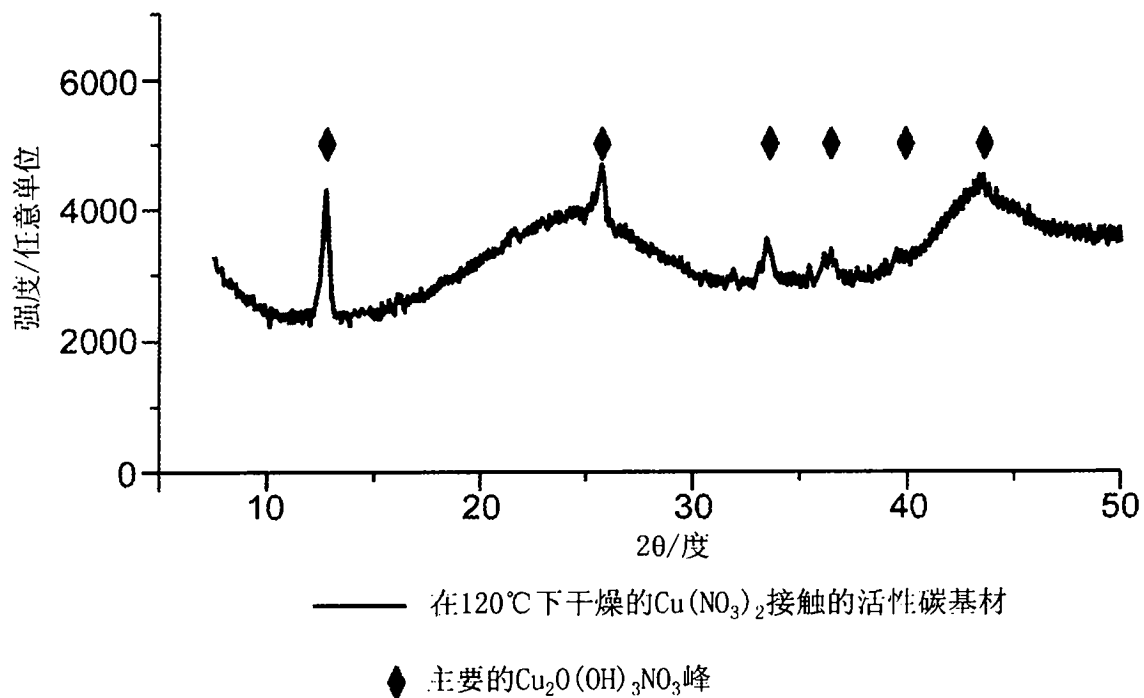


图 5a

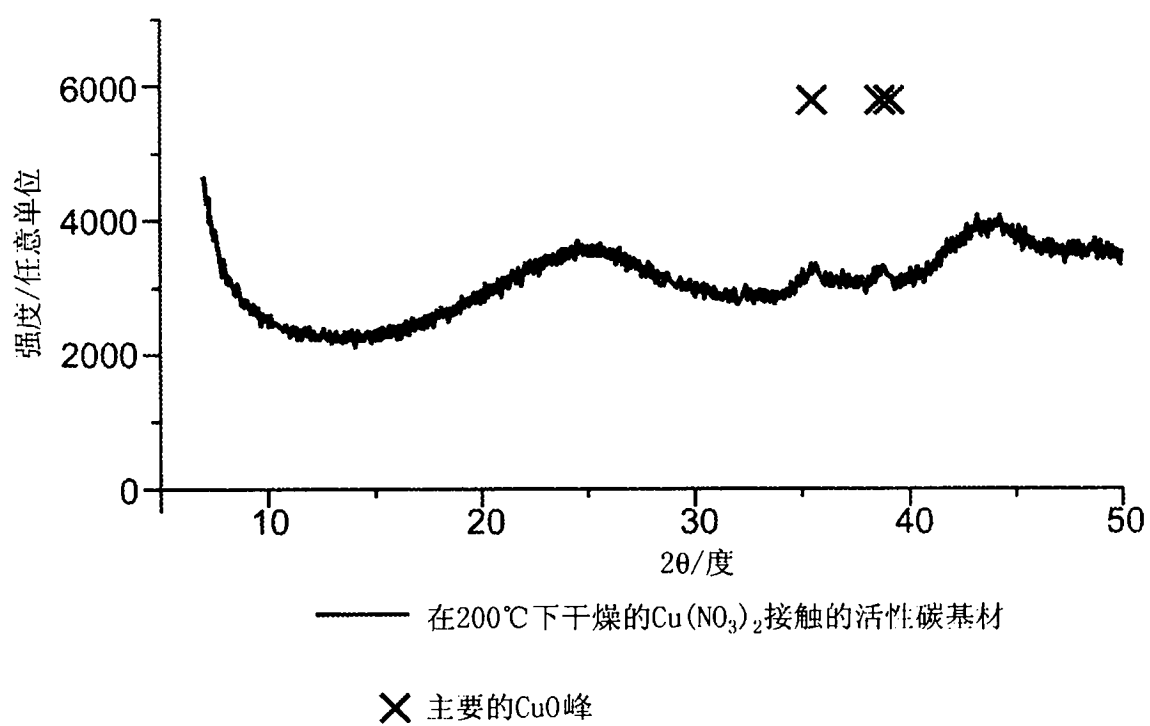


图 5b