



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107530679 B

(45) 授权公告日 2021.05.18

(21) 申请号 201680024580.5

(22) 申请日 2016.04.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107530679 A

(43) 申请公布日 2018.01.02

(30) 优先权数据
62/153,555 2015.04.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.10.27

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/028364 2016.04.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/176087 EN 2016.11.03

(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

(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 王静 丁业平

(51) Int.Cl.
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1589176 A, 2005.03.02
US 5580839 A, 1996.12.03
CN 103127899 A, 2013.06.05
CN 103127899 A, 2013.06.05
CN 103127899 A, 2013.06.05
CN 102292136 A, 2011.12.21
CN 203802987 U, 2014.09.03
US 2011201702 A1, 2011.08.18

审查员 魏涛

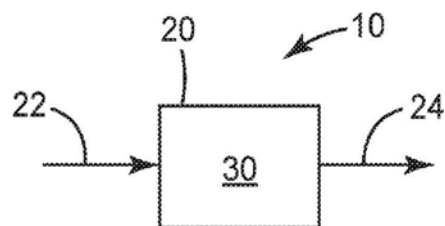
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

用于呼吸防护的过滤器介质

(57) 摘要

本发明公开了一种过滤器介质组合物,该过滤器介质组合物包含水铁矿材料,该水铁矿材料具有在1nm至3nm范围内的平均孔径(BJH)和至少200m²/g或至少250m²/g或至少300m²/g的表面积(BET)。



1. 一种组合物,所述组合物包含:

掺杂的水铁矿材料,所述掺杂的水铁矿材料具有通过BJH方法测量在1nm至3nm范围内的平均孔径和至少200m²/g的BET表面积,所述掺杂的水铁矿材料被构造为从呼吸气流中去除至少一种反应性气体,其中所述掺杂的水铁矿材料具有在90:10至75:25范围内的铁:掺杂物的摩尔比,并且所述掺杂的水铁矿材料包括为Cu或Zn的掺杂物材料。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂的水铁矿材料具有在90:10至80:20范围内的铁:掺杂物的摩尔比。

3. 根据前述权利要求1或2所述的组合物,其中所述掺杂的水铁矿材料为具有12至50美国标准筛系列范围内的目尺寸的颗粒。

4. 根据前述权利要求1或2所述的组合物,其中所述掺杂的水铁矿材料处于压缩衍生的颗粒形式。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述掺杂的水铁矿材料限定具有在1微米至100微米范围内的最大横向尺寸中值的聚集体粒子。

6. 根据前述权利要求1或2所述的组合物,其中所述掺杂的水铁矿材料具有低于10重量%的含水量。

7. 一种呼吸防护过滤器,所述呼吸防护过滤器包括:

壳体,所述壳体具有气流入口和气流出口并且包含处于流体连接并且在所述气流入口与所述气流出口之间的一定量过滤介质,所述过滤介质包括:

自立式颗粒状的根据权利要求1所述的掺杂的水铁矿材料。

8. 根据权利要求7所述的呼吸防护过滤器,其中所述掺杂的水铁矿材料能够在环境大气压下以及-20摄氏度至40摄氏度和5%至95%相对湿度下从穿过所述过滤介质的气流中去除危害性气体。

9. 根据权利要求7或8中任一项所述的呼吸防护过滤器,其中所述过滤介质包含至少20重量%的掺杂的水铁矿材料。

10. 根据权利要求7或8所述的呼吸防护过滤器,其中所述掺杂的水铁矿材料具有在90:10至80:20范围内的铁:掺杂物的摩尔比。

11. 根据权利要求7或8所述的呼吸防护过滤器,其中所述掺杂的水铁矿材料限定具有在12至50美国标准筛系列范围内的目尺寸的颗粒。

12. 一种方法,所述方法包括:

将水合铁(III)盐与金属掺杂物盐以在90:10至75:25范围内的铁:掺杂物的摩尔比混合,形成混合物,其中所述金属掺杂物盐为Cu盐或Zn盐;

将碳酸氢盐材料与所述混合物共混以形成湿润的掺杂水铁矿材料和盐副产物;

将所述湿润的掺杂水铁矿材料和盐副产物干燥至低于10重量%的含水量以形成干燥的掺杂水铁矿材料和盐副产物;

用水洗去所述盐副产物以形成湿润的掺杂水铁矿材料;以及

将所述湿润的掺杂水铁矿材料干燥至低于10重量%的含水量,以形成干燥的根据权利要求1所述的掺杂的水铁矿材料。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述碳酸氢盐材料是碳酸氢钠。

14. 根据权利要求12或13所述的方法,其中所述方法具有不大于115摄氏度的用于所有

方法步骤的处理温度。

15. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中所述干燥步骤仅从所述湿润的掺杂水铁矿材料和盐副产物或所述湿润的掺杂水铁矿材料中去除水。

16. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中所述混合步骤包括将水合铁(III)盐与金属掺杂物盐以在90:10至80:20范围内的铁:掺杂物的摩尔比混合。

17. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中所述混合物为粉末混合物并且所述碳酸氢盐材料为粉末碳酸氢盐材料。

18. 根据权利要求12或13所述的方法, 所述方法还包括将所述掺杂的水铁矿材料粒化成或压缩成目尺寸在12至50美国标准筛系列范围内的颗粒的步骤。

19. 根据权利要求12或13所述的方法, 所述方法还包括将所述掺杂的水铁矿材料放置到呼吸防护过滤器中。

用于呼吸防护的过滤器介质

技术领域

[0001] 本发明公开涉及用于呼吸防护的过滤器介质,更具体而言,涉及包含掺杂的水铁矿材料的组合物、包括掺杂的水铁矿材料的呼吸防护过滤器、以及制备掺杂的水铁矿材料的方法。

背景技术

[0002] 呼吸过滤器滤筒中所使用的吸附剂通常基于活性炭。活性炭的属性为其吸附有机蒸汽(OV)的能力。活性炭虽然表面积大,但通常不能够吸附低沸点极性化合物诸如氨,因此使用某一类型的浸渍剂以使污染物反应并且捕获污染物。

[0003] 为了过滤其它污染气体(“危害性”气体,例如酸性气体、氨、氰化物、醛),化学品在称为浸渍的过程中加入到活性炭。例如,将路易斯酸性过渡金属盐 ZnCl_2 加入到碳以产生用于氨去除的吸附剂。任何载体(例如活性炭)的浸渍涉及在不破坏载体大的表面积的情况下装载足够量的反应性浸渍剂的平衡。

[0004] 当考虑无机材料作为吸附剂组分时,因素诸如毒性、在相关条件下稳定性以及成本代表关键属性。基于铜和锌的传统碳浸渍剂通常是处于2+氧化态的氧化物,其经由热解(在约180℃至200℃下)活性炭形成,该活性炭由用可溶于水性溶液或氨溶液中的Cu盐和/或Zn盐处理。然而,这些无机材料各自通常都具有低孔隙率和表面积。

[0005] 存在十几种已知的铁氧化物,包括水合材料和含氢氧化物的材料。一般来讲,这些化合物天然存在并且也可在实验室中合成。通常使用非水溶剂、模板试剂和高煅烧温度制备具有孔隙率高和表面积大的铁氧化物。被称为“两线”水铁矿的天然存在的铁氧化物矿物质(以下称为水铁矿)由纳米晶聚集体构成且特征在于X射线衍射(XRD)方法中的两个定义不明确、扩大的最大值。

发明内容

[0006] 本公开涉及用于呼吸防护的过滤器介质。具体地,过滤器介质为能够从呼吸气流中去除危害性气体的无支撑水铁矿材料。水铁矿材料可使用低温、基于水的方法来制备,并且可为掺杂的材料。

[0007] 在一个方面,组合物包含掺杂的水铁矿材料,该水铁矿材料具有在1nm至3nm范围内的平均孔径(BJH)和至少 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $250\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积(BET)。

[0008] 在另一方面,呼吸防护过滤器包括壳体,该壳体具有气流入口和气流出口并且包含处于流体连接并且在气流入口与气流出口之间的一定量过滤介质。过滤介质包括自立式颗粒状掺杂水铁矿材料。

[0009] 在另一方面,方法包括将水合铁(III)盐与金属掺杂物盐混合以形成混合物,以及将碳酸氢盐材料与该混合物共混以形成湿润的掺杂水铁矿材料和盐副产物。然后,该方法包括将湿润的掺杂水铁矿材料和盐副产物干燥至低于10重量%或低于5重量%的含水量以形成干燥的掺杂水铁矿材料和盐副产物。然后,用水洗去盐副产物以形成湿润的掺杂水铁

矿材料,以及将该湿润的掺杂水铁矿材料干燥至低于10重量%或低于5重量%的含水量以形成干燥的掺杂水铁矿材料。

[0010] 通过阅读以下详细描述,这些以及各种其它特征和优点将显而易见。

附图说明

[0011] 结合附图,参考以下对本公开的各种实施方案的详细描述,可更全面地理解本公开,其中:

[0012] 图1是例示性呼吸防护过滤器的示意图;以及

[0013] 图2是例示性方法的流程图。

具体实施方式

[0014] 在下面的具体实施方式中,参考了形成具体实施方式一部分的附图,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应被视为具有限制意义。

[0015] 除非另外指明,否则本文所使用的所有的科学和技术术语具有在本领域中所普遍使用的含义。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,并无限制本公开范围之意。

[0016] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中所使用的所有表达特征尺寸、量和物理特性的数字在所有情况下均应理解为由术语“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利用本文所公开的教导内容所期望的特性而变化。

[0017] 通过端点表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数字(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。

[0018] 除非上下文另外清楚指定,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”涵盖了具有复数指代对象的实施方案。

[0019] 除非上下文另外清楚指定,否则如本说明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。

[0020] 如本文所用,“具有”、“具有着”、“包括”、“包括着”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,“基本上由...组成”和“由...组成”等包含在“包括”等之中。

[0021] 术语“自立式”材料是指无支撑的材料或未浸渍到载体材料上的材料。

[0022] 本公开涉及用于呼吸防护的过滤器介质。具体地,过滤器介质是能够从呼吸气流中去除反应性气体的无支撑水铁矿材料。水铁矿材料可使用低温、基于水的方法形成,并且可为掺杂的材料。水铁矿材料具有在1nm至3nm范围内的平均孔径(BJH方法)并且具有至少200m²/g或至少250m²/g或至少300m²/g的表面积(BET方法)。呼吸防护过滤器内的过滤介质具有至少20重量%,或至少30重量%,或至少50重量%的水铁矿材料。水铁矿材料可在低于115摄氏度或低于110摄氏度的温度下形成。形成水铁矿材料包括仅去除水或水分的至少一个干燥步骤。水铁矿材料被粒化成在12至50美国标准筛系列范围内的目尺寸。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。

[0023] 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包括壳体20,该壳体20具有气流入口22和气流出口24并且包含处于流体连接并且在气流入口22和气流出口24之间的一定量过滤介质30。过滤介质30包括自立式颗粒状掺杂水铁矿材料。在许多实施方案中,过滤介质30包含至少20重量%或至少30重量%或至少50重量%的水铁矿材料或掺杂的水铁矿材料。

[0024] 过滤介质30可包含一种或多种附加类型的过滤材料,例如诸如活性炭。水铁矿材料不浸渍到载体材料例如诸如活性炭上。

[0025] 水铁矿材料能够在环境条件或大气压下以及-20摄氏度至40摄氏度和5%至95%相对湿度下从穿过该过滤介质30的气流中去除危害性气体。这些危害性气体包括酸性气体和碱性气体。

[0026] 本文所述的水铁矿材料具有在1nm至3nm范围内的平均孔径(BJH方法)和至少 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $250\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积(BET)。掺杂的水铁矿材料具有在95:5至75:25或90:10至80:20的范围内的铁:掺杂物的摩尔比。

[0027] 水铁矿材料可掺杂有掺杂物材料,该掺杂物材料包括形成掺杂的水铁矿材料的诸如Cu、Zn、Ca、Ti、Mg、Zr、Mn、Al、Si、Mo、Ag或它们的混合物之类的金属。掺杂物可为辅助性金属氧化物,其被掺入到铁氧化物中用于有益效应。在许多实施方案中,掺杂的水铁矿材料包括作为掺杂物材料的Cu、Zn和/或Mn。掺杂的水铁矿材料具有低于10重量%或低于5重量%的含水量。

[0028] 水铁矿形成粉末材料,该粉末材料限定聚集体粒子,该聚集体粒子具有在1微米至100微米或15微米至45微米或20微米至40微米范围内或约30微米的范围内的最大中值侧向尺寸。这些粒子被粒化以限定具有在12至50或20至40范围内的目尺寸的颗粒。可利用任何有用的制粒方法。在许多实施方案中,颗粒是借助压缩并且不使用粘合剂形成的。水铁矿颗粒具有低于10重量%或低于5重量%的含水量。

[0029] 图2是例示性方法100的流程图。该方法包括在方框110处将水合铁(III)盐与金属掺杂物盐混合以形成混合物(粉末混合物),和在方框120处将碳酸氢盐材料(优选地粉末碳酸氢钠)与该混合物共混以形成湿润的掺杂水铁矿材料和盐副产物。然后,在方框130处,将湿润的掺杂水铁矿材料和盐副产物干燥至低于10重量%或低于5重量%的含水量,以形成干燥的掺杂水铁矿材料和盐副产物。在方框140处,洗去盐副产物以形成湿润的掺杂水铁矿材料。在方框150处,将湿润的掺杂水铁矿材料干燥至低于10重量%或低于5重量%的含水量,以形成干燥的掺杂水铁矿材料。然后,在方框170处,将方框160处的掺杂的水铁矿材料粒化以形成颗粒状过滤介质产物。

[0030] 方法100发生在相对较低温度下。在许多实施方案中,方法100具有不大于115摄氏度或不大于110摄氏度的用于所有步骤的处理温度。在许多实施方案中,干燥步骤130、干燥步骤150仅从湿润的掺杂水铁矿材料和盐副产物或湿润的掺杂水铁矿材料中去除水或水分。

[0031] 用于制备本文所述的掺杂水铁矿材料的一般例示性规程涉及:

[0032] (i) 在混合容器中以适当的化学计量比组合和混合固体 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和另一种金属盐(例如Cu、Zn、Mn、Al)。将粉末混合,使得它们显现为自由流动的(例如,没有明显的团

块)粉末并且相对均匀。

[0033] (ii) 以适当的比率加入自由流动的碳酸氢盐粉末。

[0034] (iii) 然后将所得的粉末混合物手动地或借助机械搅拌一起研磨以将试剂混合。该混合物在反应过程中起泡(CO_2 逸出和水释放),并且逐渐颜色变深为桔红色浆液。混合继续,直到气体逸出停止。在这一时间段之后,搅拌的混合物变稠成实心的近棕色的固体。

[0035] (iv) 将所得的棕色材料放置在 100°C 至 105°C 的烘箱中一段时间以干燥至水分低于10重量%。在这一时间段之后,在干燥的材料中观察到硝酸盐和可能的其它副产物。

[0036] (v) 然后将固体转移到过滤装置中并且用适量的水洗涤以除去水溶性盐副产物的固体。

[0037] (vi) 将经洗涤的材料放置在 100°C 至 105°C 的烘箱中一段时间以干燥至水分低于10重量%或低于5重量%。该产物颜色为近棕色的。

[0038] 用于制备掺杂水铁矿材料的附加规程涉及将一起溶解于水性溶液中的铁和辅助性金属盐沉淀。如下面实施例6所述的,这可通过加入碱而将酸性金属盐溶液的pH升高至pH7至pH8而实现。该方法可形成比实施例1至实施例5聚合程度更大的聚集材料,从而产生如表2中报告的更大粒度。

[0039] 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。

[0040] 实施例

[0041] 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得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)。

[0042] 材料列表

[0043] 除非另外指明,否则 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 NH_4HCO_3 和 NaHCO_3 以试剂级得自美国密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO, USA))。

[0044] 实施例1

[0045] 根据在《无机化学》,2012年第51卷第6421页(Inorg. Chem. 51 (2012) 6421)中给出的规程制备未掺杂的水铁矿。概括地说,在研钵和研杵中,将 $0.05\text{mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 $0.15\text{mol NH}_4\text{HCO}_3$ 混合30分钟。在马弗炉中在静止空气下将所得的产物在 100°C 下干燥14小时后,使用5cm直径的布氏漏斗和配备有Fisherbrand滤纸(中等孔隙率,P5级)的真空过滤装置,用三份50mL去离子水洗涤该材料。然后将过滤后的固体在 100°C 下干燥14小时至低于5重量%的含水量。然后,使用70000PSI的压力,使用13mm模具和Carver压机将所得的材料形成为球剂。然后球剂被压碎并且尺寸设定成 20×40 目颗粒。

[0046] 实施例2

[0047] 使用与实施例1类似的规程制备未掺杂的水铁矿,不同之处在于使用 NaHCO_3 代替 NH_4HCO_3 。在约30秒的过程中,在搅拌下,将 NaHCO_3 加入到预先研磨的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 粉末混合物变成红橙色,并且在前几分钟的过程中在搅拌期间注意到二氧化碳气体逸出。用研杵手动搅拌持续约25分钟,直到深棕色浆液硬化且气体逸出不再明显。然后将固体混合物干燥并且放置在设定在 100°C 的烘箱中。在14小时之后,干燥的固体显现具有在结块材料的顶

部的白色粉末涂层。以与实施例1类似的方式将固体过滤、洗涤并且干燥,并且形成成为颗粒。

[0048] 实施例3

[0049] 以初始的Cu:Fe摩尔比1:9制备铜掺杂的水铁矿。将预先研磨的粉末 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (909g, 2.25mol)、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (59.7g, 0.25mol) 和 NaHCO_3 (609g, 7.25mol) 称重到独立容器中。然后,将硝酸铜(II)与硝酸铁(III)在4L不锈钢料盆中混合,并且将粉末用研杵紧密混合数分钟。在加入碳酸氢钠之后,粉末混合物变成红橙色,并且在前几分钟的过程中在搅拌期间注意到二氧化碳气体逸出。用研杵手动搅动持续约45分钟,直到深棕色浆液硬化并且气体逸出不再明显。然后,将固体混合物干燥并且放置在设定在100℃的鼓风烘箱中14小时,此后干燥的固体在结块材料的顶部看起来具有白色粉末涂层。然后将固体转移到配有Fisherbrand滤纸(粗孔隙率,P8级)的11cm直径的布氏漏斗。在漏斗附接到真空过滤烧瓶之后,用去离子水(3.5L,每份500mL)洗涤固体。以与实施例1类似的方式将固体过滤并干燥至含水量低于5重量%并且形成成为颗粒。

[0050] 实施例4

[0051] 以与实施例3类似的规程,以初始的Cu:Fe摩尔比为1:4制备铜掺杂的水铁矿,不同之处在于使用 NH_4HCO_3 代替 NaHCO_3 。在第一干燥步骤之后,干燥的固体显现具有沉积在顶部表面上的一些青白色晶体。不是如实施例3中观察到的无色洗液,对于前2L所使用的洗涤水,观察到淡蓝色滤液。以与实施例1类似的方式将过滤后的固体干燥至低于5重量%的含水量并且形成成为颗粒。

[0052] 实施例5

[0053] 以与实施例4类似的规程,以初始的Zn:Fe摩尔比为1:4制备锌掺杂的水铁矿,不同之处在于使用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 以及使用6.75mol NH_4HCO_3 代替7.25mol NH_4HCO_3 。不是实施例4中观察到的蓝色洗液,观察到橙色洗液。以与实施例1类似的方式将过滤后的固体干燥至低于5重量%的含水量并且形成成为颗粒。

[0054] 实施例6

[0055] 以初始的Cu:Fe比率为1:9制备铜掺杂的水铁矿。以500mL去离子水制备 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (50.6g, 0.10mol) 溶液。以500mL去离子水制备 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5.74g, 0.023mol) 的单独溶液。然后将这些溶液加入到2000mL烧杯中并且电磁搅拌。在混合5分钟至10分钟之后,使用MasterFlex[®]蠕动泵以约3.4mL/min的流量逐滴加入3.0mol/L NaOH溶液。在加入227mL之后,终止NaOH的流动并且反应混合物的pH约为7。在碱加入完成后,将该混合物搅拌1.5小时。然后停止搅拌,并且将混合物静置过夜16小时。将所得的上清液的主要部分(占反应混合物体积的约70%)从烧杯中捞出,并且然后将剩余的内容物转移到配有Fisherbrand滤纸(粗孔隙率,P8级)的11cm直径的布氏漏斗。在将漏斗附接到真空过滤烧瓶之后,用去离子水(750mL,每份250mL)洗涤固体。将固体过滤并且干燥至低于10重量%的含水量。干燥的材料被压碎并且尺寸设定成20×40目颗粒。

[0056] 测试方法

[0057] 管测试

[0058] 管测试装置用于穿透测试。所采用的样品管由聚氯乙烯(PVC)(内径=6.5mm)构成,其中细不锈钢网在基部附近。这些管装载有特定体积的用于测试的过滤器介质颗粒,并且通过将下端贴着硬质表面反复振实而被封装至恒定体积。使用超真空(ultra-torr)(世

伟洛克公司 (Swagelok)) 配件将样品管连接到挠性聚四氟乙烯管材。然后,将所需浓度的测试用气体以规定的流量通过管的顶部(入口)部分通过竖直管输送,并且然后通过管的下端(出口)离开吸附剂床层的排出气体被输送到检测器用于分析。

[0059] SO₂穿透测试:

[0060] 将等于1cc或1.7cc体积的过滤器介质颗粒(从商业供应商获得的或根据给定实施例制备的)的样品转移到以上概述的管测试装置并且称重。在这种情况下,出口气体流由MIRAN SapphIRe IR便携式空气分析仪分析。将过滤器介质颗粒“振实”,直至人眼观察不到显著的体积减小。然后,将管中的样品暴露于约200mL/分钟的经调节空气(<15%RH)的测试流中,该经调节的空气在空气中含有来自加拿大安大略省惠特比的林德公司(Linde (Whitby, ON, Canada))的认证气体混合物的约1000ppm二氧化硫(SO₂)。针对穿透,使用MIRAN SapphIRe IR便携式空气分析仪监测过滤器介质颗粒下游的空气。穿透时间定义为在样品下游观察到20ppm的浓度时的时间。

[0061] NH₃穿透测试:

[0062] 将等于1cc或1.7cc体积的过滤器介质颗粒(从商业供应商获得的或根据给定实施例制备的)的样品转移到以上概述的管测试装置并且称重。在这种情况下,出口气体流由MIRAN SapphIRe IR便携式空气分析仪分析。将过滤器介质颗粒“振实”,直至人眼观察不到显著的体积减小。然后,将管中的样品暴露于约200mL/分钟的经调节空气(<15%RH)的测试流中,该经调节的空气在空气中含有来自加拿大安大略省惠特比的林德公司(Linde (Whitby, ON, Canada))的认证气体混合物的约1000ppm氨(NH₃)。针对穿透,使用MIRAN SapphIRe IR便携式空气分析仪监测过滤器介质颗粒下游的空气。穿透时间定义为在样品下游观察到20ppm的浓度时的时间。

[0063] HCN穿透测试:

[0064] 将等于1.7cc体积的过滤器介质颗粒(从商业供应商获得的或根据给定实施例制备的)的样品转移到以上概述的管测试装置并且称重。在这种情况下,通过带有火焰离子化检测器的气相色谱仪(GC-FID)分析出口气体流。将过滤器介质颗粒“振实”,直至人眼观察不到显著的体积减小。然后,将管中的样品暴露于大约260mL/分钟的含有约2000ppm氰化氢(HCN)的经调节的空气(<15%RH)的测试流。针对HCN(测试用气体)和氰(NCCN)(HCN的常见反应产物)这两者的穿透,使用GC-FID系统监测在过滤器介质颗粒下游的空气。穿透时间定义为在样品下游观察到5ppm的HCN或NCCN的浓度时的时间。

[0065] 粉末X射线衍射:

[0066] 使用在40kV的电压和30mA的电流下运行的Phillips PW 1720X射线发生器采集粉末X射线衍射图。该系统配备有Cu K α 辐射源(波长=1.54178Å)和衍射光束单色仪。典型条件是0.05°/步长的扫描速率以及40秒/步长的停留时间。将样品研磨成细粉末并且安装在铝样品夹持器上。

[0067] 表面积和孔径测量:

[0068] N₂吸附等温线和孔径分布使用Microneritics ASAP2010在77K下测定。在测量之前将样品在100℃下脱气2天至3天以去除残余的水分。使用由麦克默瑞提克公司(Micromeritics)提供的软件(ASAP 2010V5.03C),使用BJH方法(1nm至300nm)确定孔径分布。BJH方法是已知的方法并且描述于E.P.Barrett、L.G.Joyner、P.H.Halenda、J.的1951年

《美国化学会志》73卷,373页中(E.P.Barrett,L.G.Joyner,P.H.Halenda,J.Am.Chem.Soc.73(1951)373.)。

[0069] 粒度测量:

[0070] 在使用去离子水作为分散剂,超声处理2分钟后,在来自马尔文仪器公司(Malvern Instruments)的配备有Hydro2000S附件的Mastersizer 2000(Ver.5.60)上进行粒度测量(d(0.1)、d(0.5)和d(0.9))。

[0071] 表1.用于实施例1至实施例5的所选择表征数据。

实施例	粒度 d (0.1、0.5、0.9) (μm)	XRD 的物相	BET 表面 积(m ² /g)	BJH 平均孔体 积(cm ³ /g)	BJH 平均孔 径(nm)
1	7.4、27.0、58.1	2 线水铁矿	302.5	0.13	2.1
2	12.0、29.2、56.3	2 线水铁矿	289.0	0.17	2.2
3	11.8、28.4、53.5	2 线水铁矿	305.2	0.14	2.1
4	10.9、31.2、64.0	2 线水铁矿	329.9	0.14	1.9
5	11.0、34.2、75.5	2 线水铁矿	276.8	0.085	1.7

[0073] 表2.用于实施例6的所选择的表征数据。

实施例	粒度 d (0.1、0.5、0.9) (μm)	XRD 的物相	BET 表面 积(m ² /g)	BJH 平均孔体 积(cm ³ /g)	BJH 平均孔 径(nm)
6	8.7、127.7、615.9	2 线水铁矿	366.7	0.25	2.7

[0075] 使用如上所述的测试方法,用蒸汽或气体测试实施例1至实施例5的样品。测试结果以及来自可商购获得的Calgon URC的测试结果在下表3中示出,该Calgon URC是通过用铜化合物、钼化合物和硫酸盐浸渍活性炭制备的惠特莱特炭(whetlerite)多组分气体吸附剂。

[0076] 表3.穿透测试结果

实施例 ^{1、2、3}	穿透时间(分钟) ⁵			
	SO ₂ (±10%)	NH ₃ (±10%)	HCN(±6%)	NCCN(±6%)
Calgon URC ⁴	44	52	111	105
1	97	110	6	21 (0.6ppm)
2	156	69	35	53 (0.4ppm)
3	165	113	106	100
4	165	173	165	153
5	67	275	15	12

[0078] ¹所有过滤器介质颗粒在20x40目尺寸下进行测试。

[0079] ²样品体积:1cc (SO₂、NH₃);1.7cc (SO₂/NH₃)

[0080] ³用于穿透时间的3次测试的平均值

[0081] ⁴Calgon URC (如所接收的),可从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) 商购获得。

[0082] ⁵对于其中在HCN测试期间未观察到NCCN达到穿透浓度的样品, NCCN穿透时间在括号中以测试结束时检测到的NCCN浓度列出。

[0083] 表4. 穿透测试结果

[0084]	实施例 ^{1, 2, 3}	穿透时间(分钟) ⁵			
		SO ₂ (±10%)	NH ₃ (±10%)	HCN(±6%)	NCCN(±6%)
	Calgon URC ⁴	44	52	111	105
	6	220	80	123	133

[0085] ¹所有过滤器介质颗粒在20x40目尺寸下进行测试。

[0086] ²样品体积: 1cc (SO₂, NH₃); 1.7cc (SO₂/NH₃)

[0087] ³用于穿透时间的3次测试的平均值

[0088] ⁴Calgon URC (如所接收的), 可从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) 商购获得。

[0089] ⁵对于其中在HCN测试期间未观察到NCCN达到穿透浓度的样品, NCCN穿透时间在括号中以测试结束时检测到的NCCN浓度列出。

[0090] 因此, 公开了用于呼吸防护的过滤器介质的实施方案。

[0091] 本文中所引用的所有参考文献和出版物全文以引用方式明确地并入本公开中, 但是它们可与本公开直接冲突的内容除外。虽然本文已经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, 可用多种另选和/或等同形式的具体实施方式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。

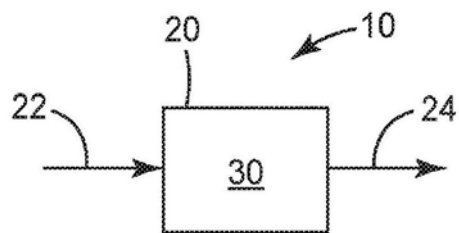


图1

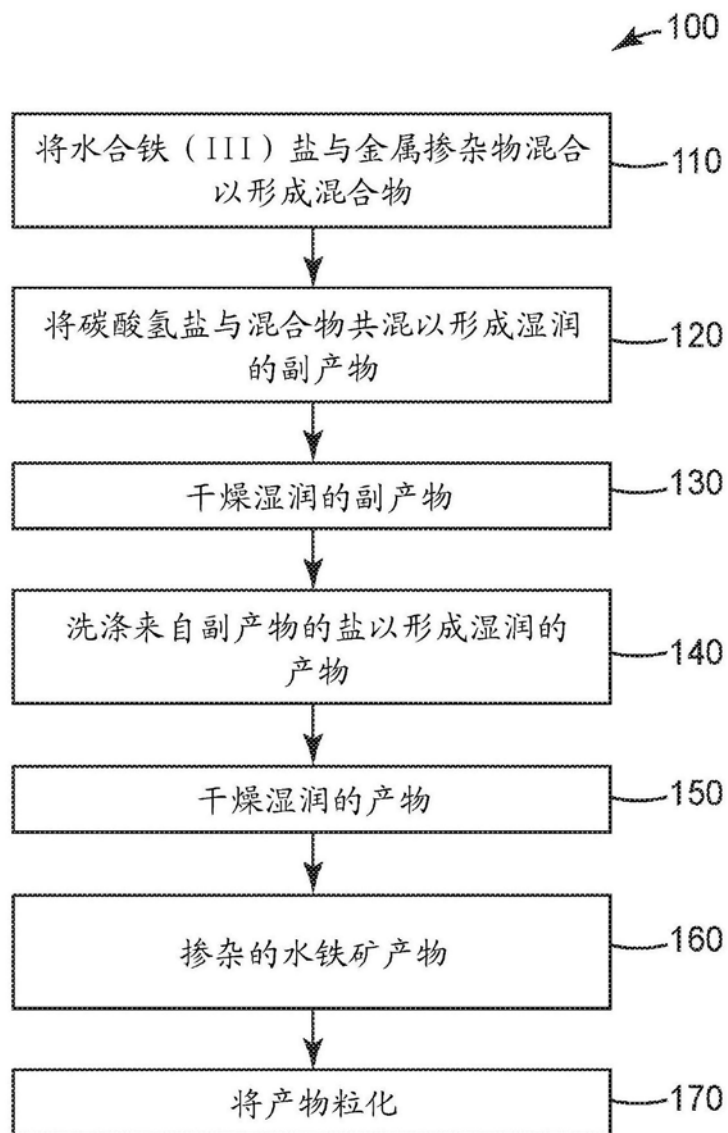


图2