

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101939254 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 13

(21) 申请号 200880121278. 7

(22) 申请日 2008. 12. 05

(30) 优先权数据

07123289. 6 2007. 12. 14 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/NL2008/050772 2008. 12. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02009/078707 EN 2009. 06. 25

(73) 专利权人 荷兰应用自然科学研究组织 TNO

地址 荷兰代夫特

(72) 发明人 劳瑞恩斯·丹尼尔·万韦列特

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 王达佐 阴亮

(56) 对比文件

CN 1169459 A, 1998. 01. 07, 说明书实施例 1 - 5.

US 4758287 A, 1988. 07. 19, 说明书第 7 栏第 44 行至第 9 栏第 30 行.

US 20050127324 A1, 2005. 06. 16, 第 7 段至第 27 段.

WO 0123327 A1, 2001. 04. 05, 说明书第 2 页第 30 行至第 6 页第 4 行.

WO 03009899 A1, 2003. 02. 06, 说明书第 6 页第 16 行至第 7 页第 4 行.

GB 416586 A, 1934. 09. 14, 第 1 页第 16 行至第 62 行.

审查员 刘佳

(51) Int. Cl.

C01B 21/02 (2006. 01)

C06B 23/04 (2006. 01)

C06D 5/06 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

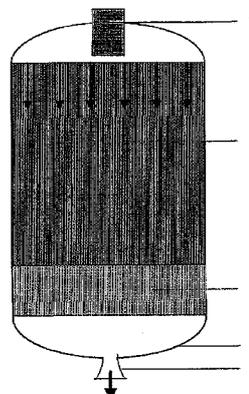
(54) 发明名称

用于产生氮气的配方

(57) 摘要

本发明涉及适合产生氮气的固体多孔的材料,所述材料的孔隙率为 20vol. % 至 75vol. %, 并且所述材料的组成为基于材料的重量包含: 60wt. % 至 90wt. % 的叠氮化钠、0. 1wt. % 至 20wt. % 的基于至少一种热容为至少 1400J/K/kg 的无机盐的惰性化学冷却剂、0. 1wt. % 至 20wt. % 的选自金属氧化物和金属碳酸盐的调节剂以及 3wt. % 至 15wt. % 的量的粘合剂或者聚四唑,所述粘合剂选自至少一种碱金属硅酸盐,优选水玻璃。

CN 101939254 B



1. 适合产生氮气的固体多孔的材料,所述材料的孔隙率为 20vol. %至 75vol. %,并且所述材料的组成为基于所述材料的重量包含:60wt. %至 90wt. %的叠氮化钠、0.1wt. %至 20wt. %的基于至少一种在 600K 下测定的热容为至少 1400J/K/kg 的无机盐的惰性化学冷却剂、0.1wt. %至 20wt. %的选自金属氧化物和金属碳酸盐的调节剂以及 3wt. %至 15wt. %的量的粘合剂或者聚四唑,所述粘合剂选自至少一种碱金属硅酸盐。

2. 根据权利要求 1 所述的材料,其中所述粘合剂为水玻璃。

3. 根据权利要求 1 所述的材料,其中所述冷却剂化合物选自 LiF、Li₂O、Li₂C₂、Li₃N、LiCl、NaCl、CaF₂、Li₂SO₄、Li₂B₂O₄、Li₂B₄O₇ 和 Li₂SiO₃。

4. 根据权利要求 3 所述的材料,其中所述冷却剂化合物为 LiF。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一权利要求所述的材料,其中所述调节剂选自氧化铁(Fe₂O₃)或碳酸钠(Na₂CO₃)。

6. 根据权利要求 1 至 4 中任一权利要求所述的材料,其中所述聚四唑为任何的碱金属四唑盐、或者聚-5-乙烯基四唑铵。

7. 根据权利要求 6 所述的材料,其中所述碱金属四唑盐为聚-5-乙烯基四唑钠。

8. 根据权利要求 6 所述的材料,其中所述碱金属四唑盐为聚-5-乙烯基四唑钾。

9. 根据权利要求 1 至 4 中任一权利要求所述的材料,其中所述碱金属硅酸盐是硅酸钠和硅酸钾的混合物。

10. 根据权利要求 1 至 4 中任一权利要求所述的材料,其中所述冷却剂是在 600K 下测定的热容至少为 1900J/K/kg 的无机盐。

11. 用于产生氮气的气体发生器,其包含用于气体产生材料的壳体和点火器,其特征在于所述气体产生材料是权利要求 1 至 10 中任一权利要求所述的材料。

12. 根据权利要求 11 所述的气体发生器,其中在所述气体产生材料的下游还存在过滤器。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的气体发生器,其中将所述的气体产生材料以这样的方式安装在所述气体发生器的壳体中:使 90%或更多的分解气体通过被安装的材料。

14. 产生氮气的方法,所述方法包括将权利要求 11 至 13 中任一权利要求所述的气体发生器中的气体产生材料点火。

用于产生氮气的配方

[0001] 本发明涉及固体推进剂 (propellant) 气体发生器,其能够在受控条件下通过分解氮气产生固体材料来产生冷的氮气,以及若需要,产生非常纯的氮气。

[0002] 在许多应用中亟需供给大量较纯或非常纯并且冷的气体的来源。在这方面,氮气是许多应用的良好惰性气体。供气瓶具有某些缺点:它们较大且重,并且它们必须定期检查瓶内是否仍然存在充足的压力。

[0003] 因此,较小且较轻并且不需要频繁监测的氮气替代来源受到关注。一种解决方法是固体推进剂气体发生器。它是固体材料(也称为“推进剂”)在其中分解为氮气和炉渣 (slag) 材料的设备;炉渣材料被保留在气体发生器的壳体 (housing) 中。

[0004] 通常这样的固体推进剂气体发生器特别有用的应用是:

- [0005] - 提供氮气以降低局部空气中的氧气浓度,
- [0006] - 提供与灭火剂 (fire suppressing agent) 混合的氮气,
- [0007] - 提供用于灭火器的驱动气体,
- [0008] - 提供用于爆炸抑制的气体,
- [0009] - 产生用于稀释其它气体的氮气,
- [0010] - 产生用于气动(紧急)装置的氮气。

[0011] 在所有这些情况中,可用的氮气来源优选能够长期(年)储存而不必维护并且不会引起对人员、装置或环境的危害。

[0012] 早期的氮气发生器使用常规有机粘合剂和特殊冷却设备(机械的和化学的),所述常规有机粘合剂和特殊冷却设备具有以下缺点:

- [0013] - 它们导致重且复杂的气体发生器,
- [0014] - 它们在氮气中产生许多污染物。

[0015] 这样的气体发生器不适合用作灭火器、用于爆炸抑制的设备或用于气体稀释。

[0016] 而且,即使使用机械和化学冷却设备,这些典型的气体发生器仍递送较高温度的气体。

[0017] 对于所有的常规化学气体发生器,分解温度高,必须将气体冷却。德国专利 DE 19903237 和 DE 19726296 特别地提出了将气体冷却的器件 (means),而第 6183008 号美国专利和欧洲专利 EP 0876943、EP1057514 教导,用于纯化气体的过滤器也特别地用于冷却气体。因此,对于大多数化学气体发生器,过滤器的大小和质量不仅取决于要过滤的污染物的量而且取决于必须冷却的气体的温度。这些将气体冷却的附加设备或者大小增加的过滤器增加了发生器的质量、体积和成本。

[0018] 本发明的目的是克服现有技术这样的缺点并提供能够生产低温并优选还具有高纯度的氮气的气体发生器。

[0019] 本发明的目的是用于提供所要求的冷氮气的固体推进剂气体发生器。本发明的另一目的是提供以预定速率产生所要求的氮气的固体气体发生器。

[0020] 本发明主题的气体发生器通过采用俄罗斯专利 RU 2108282 和国际专利申请 WO-A 0123327 中所公开的相同技术还避免了使用特殊的冷却设备或冷却剂过滤器。

[0021] 本发明的气体发生器包含包含于适当壳体內的装料 (charge) 或气体产生化合物, 由此装料的化学组成基本上由气体产生化合物叠氮化钠 NaN_3 ; 由至少一种碱金属硅酸盐, 优选水玻璃组成的粘合剂或者聚四唑; 冷却剂和分解速率调节剂组成。

[0022] 因此, 本发明在其最广泛的形式中涉及固体推进剂气体发生器, 所述固体推进剂气体发生器能够在受控条件下通过分解多孔固体氮气产生材料而产生冷 (低于 90°C , 优选低于 40°C) 并且优选非常纯的氮气。

[0023] 本发明具体地涉及氮气产生材料的具体组成, 所述氮气产生材料的组成基于特定量的组分的平衡组合, 使得能够通过改变材料组成而改变的速率产生低温的纯净氮气。

[0024] 具体地, 本发明涉及适合产生氮气的固体多孔的材料, 所述材料的孔隙率为 20vol. % 至 75vol. %, 并且所述材料的组成为基于材料的重量包含: 60wt. % 至 90wt. % 的叠氮化钠、0.1wt. % 至 20wt. % 的基于至少一种热容为至少 1400J/K/kg 的无机盐的惰性化学冷却剂、0.1wt. % 至 20wt. % 的选自金属氧化物和金属碳酸盐的调节剂以及 3wt. % 至 15wt. % 的量的粘合剂或者聚四唑, 所述粘合剂选自至少一种碱金属硅酸盐, 优选水玻璃。

[0025] 本发明一个重要的方面是固体氮气产生材料的孔隙率。材料的孔隙率为 20vol. % 至 75vol. %, 该孔隙率均匀地分散在固体材料 (装料) 中, 由此使得产生的气体通过固体材料的孔隙。

[0026] 尽管涉及放热反应, 但气体发生器递送冷气体; 在大多数情况下, 递送的气体的温度低于 40°C , 但始终低于 90°C 。

[0027] 气体产生装料的组成可以在所示的限制内变化以提供气体所要求的性质, 例如纯度、速率和温度。更具体地, 粘合剂的量可以根据要求的孔隙率或要求的机械强度而变化, 这又影响氮气产生的温度和速率。此外, 冷却剂的量也影响分解速率。另一方面, 较大量的冷却剂可以使得氮气产生降低。

[0028] 将叠氮化钠用作氮气产生剂。叠氮化钠分解为氮气和金属钠。如将在下文中解释的, 为了防止该钠 (或其反应产物, 例如与水的反应产物) 存在于最终的氮气中, 可以使用用于气体的过滤器和 / 或包含中和器件。

[0029] 组合物的重要组分是特殊粘合剂。现有技术的组合物中粘合剂的使用通常基于性质上的妥协。具有强粘合性质的粘合剂是重要的, 从而其能够少量地使用, 由此不在最终气体中产生太多的污染化合物。然而, 大多数现有技术的粘合剂是相对无害的, 但需要大量使用, 由此通常将氮气稀释至低于可接受的水平; 或者它们能够以较低的量使用, 但产生相当危险的污染物, 所述污染物即使为低水平, 但在气体中也是不能接受的。

[0030] 在本发明中, 发现将特殊粘合剂和调节剂与叠氮化钠组合, 获得了符合上述标准的、具有适当功能的气体产生组合物。

[0031] 固体但多孔的装料还含有冷却剂。该冷却剂是惰性化学冷却剂并选自无机盐。冷却剂在 600K 下测定的热容应为至少 1400J/K/kg 以提供充分的冷却。此外, 冷却剂具有作为调渣剂 (slag modifier) 的重要功能。在气体发生器运行后, 冷却剂由于其性质而有助于将炉渣固定。冷却剂应该是惰性的, 这意味着在气体产生的反应温度下, 冷却剂不分解或者不与装料中的其它组分反应。在优选的实施方案中, 热容为至少 1900J/K/kg 。

[0032] 如本文所定义的, 除了所要求的热容以外, 冷却剂还必须满足其为惰性的要求, 即冷却剂在诸如 600K 的气体产生的温度下不分解。这意味着氢氧化物和碳酸盐不能够在本

文中使用,因为它们是不适合的。

[0033] 冷却剂优选地包含选自 LiF 、 Li_2O 、 Li_2C_2 、 Li_3N 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 Li_2SiO_3 的一种或多种化合物。考虑到与调渣剂和冷却剂有关的优秀组合性质,优选锂化合物。

[0034] 装料含有作为另一基本组分的调节剂,更具体地是选自金属氧化物和金属碳酸盐的燃烧调节剂。通常,这些调节剂不具有冷却剂的高热容。此外,调节剂在系统中放热地反应或者具有催化作用。

[0035] 优选使用氧化铁 (Fe_2O_3) 或碳酸钠 (Na_2CO_3) 作为调节剂。

[0036] 如上所示,所有组分的特定组合导致具有良好平衡性质的气体发生器,可以调整所述气体发生器以满足诸如上文所示的具体用途的要求。

[0037] 固体气体产生材料是孔隙率为 20vol. % 至 75vol. % 的一种或多种多孔装料的形式。如果多于一种气体产生装料,则通过点火设备(点火器)引发第一装料;其它装料通过前述装料或多种装料连续地点火。反应(分解)前沿以可控的速度离开点火器而热分解气体通过多孔装料或多种装料,由此与装料或多种装料进行热交换,使得装料或多种装料升温而使气体冷却至初始装料温度。

[0038] 分别制备装料或多种装料并以这样的方式安装在气体发生器的壳体中:使大部分所产生的气体,优选大于 90%、更具体地大于 95% 的分解气体通过多孔装料或多种装料的孔隙。

[0039] 装料或多种装料可以具有随装料长度和或宽度而改变的组成。

[0040] 气体发生器还可以含有次级装料,所述次级装料允许产生分解产物来中和初级气体产生多孔装料或多种装料的炉渣,优选产生气态硫 来中和分解所产生的钠(或其反应产物)。

[0041] 点火器可以是典型的焰火型,但也可以使用其它(常规)点火器。

[0042] 将(第一)装料在远离气体发生器出口的装料位置点火。在第一多孔装料的顶部进行点火。这样,壳体迫使热惰性分解气体通过固体多孔装料或多种装料。由此使产生的气体冷却,而将装料或多种装料加热。通过升高多孔装料或多种装料的温度来维持可控的分解。在最后装料的出口,气体通常达到最终多孔装料的(初始)温度并与装料的未燃烧部分完全地进行热交换。

[0043] 为了确保气体发生器不排出钠(或其反应产物)并且确保气体不含有颗粒材料或不希望的化学污染物,可以为气体发生器提供特殊的过滤器,所述过滤器过滤钠和任何其它不希望的污染物和固体或液体材料。合适的过滤器包含互相或者连续混合的粒状材料,例如活性炭、砂、沸石、金属氧化物及上述的组合。

[0044] 相比气囊配方,本发明类型的气体发生器的一个重要方面在于需要获得稳定的燃烧行为,而不是气囊配方的爆炸型分解。此外,需要低压,并且如果存在过滤器,则需要过滤器的低气体负荷。

[0045] 在这方面,冷却剂的主要功能是将仍未分解的装料部分(颗粒)中的产生的气体冷却。此外,冷却剂将液体反应产物固定,这降低了过滤器负荷。

[0046] 优选地,气体发生器递送氮气含量为至少 85%、优选为至少 95% 的惰性气体。在非常纯净的氮气的情况下,优选地,气体所含的可燃性或易燃性气体的浓度远低于它们在空气中的可燃性下限,并且优选地,甲烷的浓度低于 0.2 体积%,氢气的浓度低于 1.0 体

积%，一氧化碳浓度低于 0.02 体积%，排出的气体中氨气的浓度优选低于 0.05 体积%。

[0047] 本发明的气体发生器的通常应用是：

[0048] - 提供用于灭火器的驱动气体，

[0049] - 提供用于爆炸抑制或灭火的驱动气体，

[0050] - 产生用于稀释其它气体的氮气，

[0051] - 产生用于气动（紧急）装置的氮气，

[0052] - 将气囊充气。

[0053] 其它可能的应用是：

[0054] - 将囊充气以提起重负荷或重装置，将充气式船充气，

[0055] - 为动力驱动器（power actuator）提供氮气，

[0056] - 提供高速气体的流，

[0057] - 提供用于分散粉末、液体喷雾（例如，油漆）或运输材料的气流。

[0058] 借助附图现在将描述本发明，其中示出本发明气体发生器的总体布置。

[0059] 应当指出，以下描述不限于附图的具体实施方案，因为这些附图主要是帮助理解本发明及其优选实施方案而存在。

[0060] 借助附图来描述气体发生器。其含有点火器（1）和一种或多种多孔气体产生装料（2）。该装料或多种装料必须为多孔的以使得分解气体通过这种装料或这些装料。此外，气体发生器可以含有一个或多个过滤器（3）。气体发生器具有壳体（4）、放气口（5）并且它可以具有第二点火器；该点火器是任选的。此外，气体发生器可以具有中和装料；该中和装料也是任选的。

[0061] 装料可以具有任何合适的形状、具有比主装料更小的直径或者是穿孔的，尽管这不是优选的。中和装料通过主点火器点火（具有某些延迟）的布置也是可以的。

[0062] 点火器（1）将主气体产生装料（2）点火。如果对于通过气体发生器递送的气体的纯度没有严格的要求，则点火器能够为任何适当的典型焰火型。点火器可以包含引发剂，所述引发剂可以为电引发剂、撞击活化引发剂（percussion activated initiator）或激光点火的引发剂。

[0063] 主气体产生装料可以具有不同的形状或者可以由适当形状的装料的堆（stack）组成。

[0064] 每一堆也可以具有不同的组成以调节气体的燃烧速率或组成，和 / 或组成可以随装料的长度和或宽度而变化。

[0065] 在附图中，装料是圆筒形的；这导致产生的气体的相当恒定的质量流速。然而，通过将装料制成（截）锥形、两个截锥形、球形或其它适当的形状，可以为气体的具体应用而预先设定气体的质量流速。热气体通过多孔装料或多种装料，由此与初始（未用过的）冷装料材料进行热交换并将气体冷却。

[0066] 随后可以使分解产物在离开装料后通过过滤器以将气体纯化。过滤器的次级功能是将由最后多孔装料的最后部分所产生的气体冷却。

[0067] 可以将装料铸塑（cast）在容器中，但也可以分别铸塑并随后安装在壳体中，任选地使用衬垫。

[0068] 气体发生器的布置是这样的：使分解气体始终通过多孔装料（2）从而与主装料进

行热交换。通常通过适当的密封或者由于装料与壳体结合或壁结 (case-bond), 或者装料在壳体内具有紧密配合, 而避免了装料的任何旁路。这实现了两个目的:

[0069] 将分解气体冷却至环境温度, 同时将装料加热以维持分解反应。

[0070] 通过添加少量燃烧速率调节剂来调节装料的分解速率, 所述燃烧速率调节剂选自金属氧化物和金属碳酸盐, 例如氧化铁 (Fe_2O_3) 或碳酸钠 (Na_2CO_3)。控制分解速率对于控制产生的质量通量是重要的, 而且对于确保分解前沿的稳定推进并确保稳定的燃烧也是重要的。例如, 下表示出 Fe_2O_3 对于孔隙率为 50% 的通常的 NaN_3 (79wt%)、 LiF (10wt% 至 13wt%)、K-硅酸盐 (水玻璃; 7wt.%) 装料分解速率的影响:

[0071]

Fe_2O_3 的量 (wt %)	对装料分解速率的影响
1	r_{ref}
2	$1.42 * r_{\text{ref}}$
3	$1.67 * r_{\text{ref}}$
4	$2.08 * r_{\text{ref}}$

[0072] 装料的孔隙率优选接近 50%。初级气体来源是叠氮化钠 (NaN_3), 氟化锂是冷却剂并且 K-硅酸盐 (水玻璃) 是粘合剂。以下优选范围内的装料组成能够实现良好的性能:

[0073]

氮气产生化合物	叠氮化钠, NaN_3	60% - 90%
粘合剂	K-硅酸盐 (水玻璃), K_2SiO_3	3% - 15%
惰性冷却剂	氟化锂, LiF	0.1% - 20%
分解调节剂	氧化铁, Fe_2O_3	0.1 - 20%
孔隙率		20% - 75%

[0074] 除了氟化锂 (LiF) 作为冷却剂以外, 或者代替氟化锂 (LiF) 作为冷却剂, 可以使用其它冷却剂, 特别地, Li_2O 、 Li_2C_2 、 Li_3N 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 Li_2SiO_3 是可能的冷却剂。它们以总装料质量的 0.1% 至 20% 的重量百分比使用。除了氧化铁 (Fe_2O_3) 以外, 或者代替氧化铁 (Fe_2O_3), 可以使用选自金属氧化物和金属碳酸盐的其它调节剂。

[0075] 各种优选冷却剂材料的冷却剂性质如下表所列:

[0076] 热容 @600K

[0077] 冷却剂 [J/K/kg]

[0078] LiF 1994

[0079] Li_2O 2518

[0080] Li_2C_2 2632

[0081] Li_3N 3052

[0082] Li_2SO_4 1544

[0083] $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 1728

[0084] $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1418

[0085] Li_2SiO_3 1487

[0086] 叠氮化钠分解后, (纯) 钠剩余在装料炉渣中。由于水始终存在于空气中, 钠在产热反应中可以形成氢氧化钠和氢气。为了中和该钠并防止形成 NaOH 和 H_2 , 可以将中和装料

加入气体发生器中。该中和装料可以由气体产生组合物和诸如硫的有效中和剂组成。

[0087] 优选组成的装料的实验和化学分析的结果证实了产生的气体的纯度：

[0088] 气体分析结果（平均值）：

[0089]

组分	气体发生器输出 [vol. %]
氮气	大于 98
氢气	0.7(7000ppm)
甲烷	0.017(170ppm)
一氧化碳	0.0001(1ppm)
二氧化碳	0.0005(5ppm)
氨气	0.0113(113ppm)
水	0.22(2200ppm)

[0090] 在所有的情况下，气体发生器产生含有大于 98% N₂ 的氮气。

[0091] 不仅为了防止从气体发生器中排出钠，而且为了增加由气体发生器递送的气体的纯度，可以将化学过滤器 (3) 置于多孔装料和排气之间。

[0092] 过滤器还可以含有如砂、纸、玻璃纤维、沸石或金属网材料的惰性材料以过滤任何细液滴和粒状材料。当装料剩余物的热容过小而不能冷却产生的气体的最后部分时，过滤器还会将朝向气体发生器运行的末尾的气体冷却。

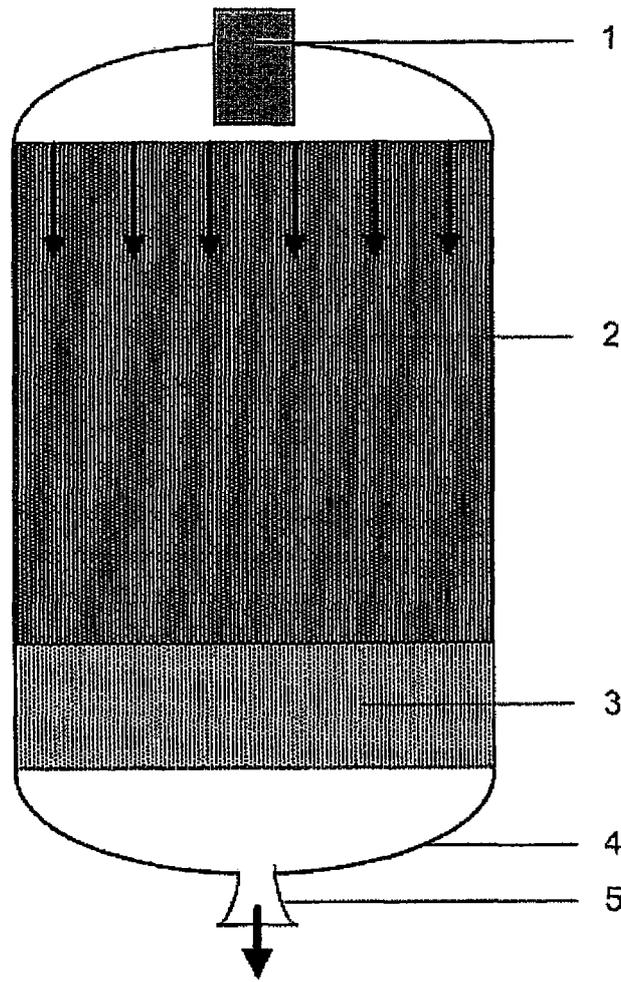


图 1