



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575549 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201080043729. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 09. 30

F01N 3/20(2006. 01)

(30) 优先权数据

C01F 11/24(2006. 01)

12/570, 426 2009. 09. 30 US

C01C 1/00(2006. 01)

09012469. 4 2009. 10. 01 EP

B01J 20/04(2006. 01)

审查员 石科峰

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/005982 2010. 09. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/038916 EN 2011. 04. 07

(73) 专利权人 氨合物排放股份公司

地址 丹麦索博格

(72) 发明人 J·斯瓦吉恩 U·J·奎德

J·尤汉森 H·瓦格纳-比德森

T·尤汉-纳森

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

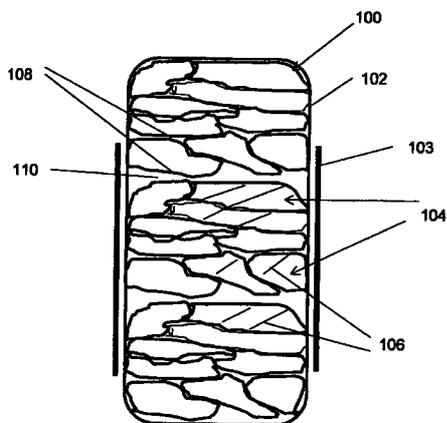
权利要求书3页 说明书10页 附图6页

(54) 发明名称

在固体氨储存体系中相连的热传导结构

(57) 摘要

一种由一个或多个单元构建的材料压缩块, 该单元由这样的物体组成, 该物体包含被可渗透气体的包封物包围的氨饱和的材料, 该氨饱和的材料能够可逆解吸和吸附或吸收氨, 该包封物由在 -70°C 到 250°C 下具有导热率是所述氨饱和的材料的导热率的至少 5 倍的柔性材料制成。



1. 一种由一个或多个单元构建的材料压缩块,该单元由这样的物体组成,该物体包含被可渗透气体的包封物包围的氨饱和的材料,该氨饱和的材料能够可逆解吸和吸附或吸收氨,该包封物由在 -70°C 到 250°C 下具有导热率是所述氨饱和的材料的导热率的至少5倍的柔性材料制成,包封物形成封闭表面完全相互连接的设置,其充当传热结构。

2. 权利要求1的材料压缩块,其中除了所述氨饱和的材料之外,所述一个或多个单元还含有一个或多个与权利要求1的单元相同的次级单元,除了该次级单元较小。

3. 权利要求1或2的材料压缩块,其借助至少5MPa的压力压缩。

4. 权利要求3的材料压缩块,其中所述材料压缩块是自支撑性的。

5. 权利要求4的材料压缩块,其中所述材料压缩块容纳在可任选地被加热的容器中。

6. 权利要求1的材料压缩块,其中所述材料压缩块容纳在可任选地被加热的容器中。

7. 权利要求1的材料压缩块,其中所述氨饱和的材料包括一种或多种式 $M_a(\text{NH}_3)_nX_z$ 的金属氨络合物盐,其中M为一种或多种阳离子,其选自碱金属,碱土金属,和/或过渡金属或它们的组合;X为一种或多种阴离子,其选自氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、硝酸根、硫氰酸根、硫酸根、钼酸根和磷酸根离子;a是每个盐分子的阳离子数;z是每个盐分子的阴离子数;且n是2到12的配位数。

8. 根据权利要求7的材料压缩块,其中n为6到8的配位数。

9. 根据权利要求7的材料压缩块,其中碱金属选自Li、Na、K和Cs;碱土金属选自Mg、Ca、Sr和Ba;过渡金属选自V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu和Zn,并且所述它们的组合选自NaAl、KAl、 $K_2\text{Zn}$ 、CsCu和 $K_2\text{Fe}$ 。

10. 权利要求7的材料压缩块,其中氨饱和的材料包括 $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ 或 $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 或任何它们的混合物。

11. 权利要求7的材料压缩块,其已经被压缩到在常温和常压下氨饱和的材料的密度为其最大密度的至少70%的程度。

12. 权利要求1的材料压缩块,其中所述由柔性材料制成的可渗透气体的包封物的导热率为所述氨饱和的材料的导热率的至少十倍。

13. 权利要求1的材料压缩块,其中所述由柔性材料制成的可渗透气体的包封物选自金属、金属合金、石墨、复合材料、改性塑料、改性橡胶和任何它们的混合物。

14. 权利要求13的材料压缩块,其中所述由柔性材料制成的可渗透气体的包封物选自铝或铝合金。

15. 权利要求5的材料压缩块,其中所述由柔性材料制成的可渗透气体的包封物占压缩块质量的0.1到20质量%。

16. 权利要求1的材料压缩块,其中材料压缩块的单元具有的形状使得所述由柔性材料制成的可渗透气体的包封物的总表面积的至少80%与希望的热传递方向平行约 $\pm 10^{\circ}$ 以内。

17. 权利要求1的材料压缩块的制备方法,其包括

将包括能够可逆吸附或吸收并解吸氨的氨饱和的材料的所述物体包装到可渗透气体的柔性材料中,以便提供包装的物体的一个或多个单元,该柔性材料在 -70°C 到 250°C 下具有的导热率是所述氨饱和的材料的导热率的至少5倍,

并且通过至少5MPa的外部压力压缩所述的一个或多个单元,

其中任选地,将所述一个或多个单元放置在容器中或模型中,其具有一个开口端或两个相对的开口端和任选地一个或多个可移除的壁,且通过该开口端单轴施加所述外部压力,任选通过板材施加。

18. 权利要求 5 的材料压缩块的制备方法,其包括:

将包括能够可逆吸附或吸收并解吸氨的耗氨材料的物体包装到可渗透气体的柔性材料中,以便提供包装的物体的一个或多个单元,该柔性材料在 -70°C 到 250°C 下具有的导热率是所述氨饱和的材料的导热率的至少 5 倍,

将一个或多个单元填充到容器中使得该单元在容器中固定不动,并且

用氨处理能够可逆吸附或吸收并解吸氨的耗氨材料,由此使该能够可逆吸附或吸收并解吸氨的材料饱和并压缩。

19. 根据权利要求 18 的方法,其中所述饱和并压缩包括:

a. 放置储存容器使其直接或间接与温度水平 $T_T \leq 65^{\circ}\text{C}$ 的恒温介质接触;并且

b. 将储存容器与气态氨的来源连接起来,其中至少在一部分饱和过程中,在氨储存材料饱和到预定饱和程度期间,气态氨的压力 $P_S \leq P_T$,其中 P_S 为氨储存材料饱和期间氨的压力,且 P_T 为液态氨在温度水平 T_T 下的平衡蒸气压力。

20. 根据权利要求 19 的方法,其中温度水平 T_T 为 0°C 到 40°C 。

21. 根据权利要求 20 的方法,其中温度水平 T_T 为 0°C 到 20°C ,或为 20°C 到 40°C 。

22. 根据权利要求 19 的方法,其中所述恒温介质为水或单相水性介质。

23. 根据权利要求 19 的方法,其中所述压力 P_S 为温度 T_T 下液态氨的平衡蒸气压力的至少 50%。

24. 根据权利要求 23 的方法,其中所述压力 P_S 为温度 T_T 下液态氨的平衡蒸气压力的至少 75%。

25. 根据权利要求 23 的方法,其中所述压力 P_S 为温度 T_T 下液态氨的平衡蒸气压力的至少 90%。

26. 根据权利要求 19 的方法,其中所述预定饱和程度为理论上完全饱和的至少 80%、或 90%、或 95%或 98%。

27. 根据权利要求 19 的方法,其中所述方法的气态氨为压力 P_S 的这部分,是该方法的最后部分,其是在总饱和时间段的最后 1/3 期间,或者其中达到最小 25%的预定饱和程度,所述 P_S 低于或等于温度 T_T 下液态氨的平衡蒸气压力 P_T 。

28. 根据权利要求 19 的方法,其中容器全部直接或间接与恒温介质接触。

29. 根据权利要求 19 的方法,其中仅容器的一部分直接或间接与恒温介质接触。

30. 根据权利要求 19 的方法,其中,通过提高其中浸有容器的恒温浴中的恒温介质的水平,自未与气态氨来源相连的容器末端开始到与气态氨来源相连的末端止,直接或间接与恒温介质的接触随着饱和或再饱和的增加而增加。

31. 根据权利要求 19 的方法,其中在至少一部分饱和或再饱和时间期间,与气态氨来源相连的容器末端是绝热的,使得 50%或少于 50%、25%或少于 25%或者 10%或少于 10%,或 5%或少于 5%的容器表面用绝热材料覆盖。

32. 根据权利要求 19 的方法,其中冷却装置和/或其他温度控制装置和/或强制对流条件提供温度梯度或热耗散梯度,使得从未与气态氨来源相连的容器的末端耗散的热量比

从与气态氨来源相连的末端耗散的热量更多。

在固体氨储存体系中相连的热传导结构

发明领域

[0001] 本发明涉及由一个或多个单元构建的材料压缩块,该单元由这样的物体组成,其包括被可渗透气体的、柔性导热材料包围的氨饱和的材料,且本发明还涉及用于制备它的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 氨是具有多种应用的广泛使用的化学品。具体应用包括使用氨作为用于选择性催化还原 (SCR) 来自燃烧过程的废气中的 NO_x 的还原剂,或使用氨作为在能量产生过程中的燃料,所述能量产生过程例如涉及燃料电池。

[0004] 对于大多数应用来说,并且特别是在机动车应用中,氨以加压液体形式储存在容器中太危险。尿素是安全的,但是对于氨移动运输,它是间接的和不切实际的方法,因为要求尿素通过包括热分解和水解的过程转化为氨 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$)。

[0005] 包括吸附或吸收在固体中的储存方法可以回避无水液体氨的安全性风险和起始材料的分解。

[0006] 金属氨络物盐是氨吸收和解吸性材料,其可以用作氨的固体储存介质(例如参见 WO 2006/012903A2),从而,如上所述,其可以用作选择性还原中的还原剂以减少 NO_x 的排放。

[0007] 从氨储存材料中释放氨是需要供热的吸热过程。相关的问题在于该储存材料且特别是耗氨储存材料通常具有低的导热率且从材料中消耗氨时,会形成孔隙,这更大地抑制热传导。恶化热传导的作用在于需要将热源加热到较高的温度且体系的响应时间变长。

[0008] 另一个问题来源于从氨储存材料消耗氨之后材料性质变化。因为氨是材料结构的实质部分,其消耗后大部分吸收氨的固体在整体尺寸上收缩。如果材料最初完全填满容器,排气后它会与容器壁松散接触。如果从外部加热容器,容器壁和储存材料之间的缝隙将会充当绝热层并且防止热量传递到储存材料中。且不希望的是大的材料块松散容纳在放置在移动和颠簸的交通工具上的容器中,因为这会损害体系的机械稳定性。

[0009] 本发明解决了这些问题。

[0010] 发明概述

[0011] 第一方面,本发明涉及一种由一个或多个单元构建的材料压缩块,该单元由这样的物体组成,该物体包含被可渗透气体的柔性材料包围的氨饱和的材料,该氨饱和的材料能够可逆吸附或吸收并解吸氨,该柔性材料在 -70°C 到 250°C 下具有的导热率是所述氨饱和的材料的导热率的至少 5 倍。

[0012] 第二方面,本发明涉及制备该材料压缩块的方法,其包括:

[0013] 将包括能够可逆吸附或吸收并解吸氨的氨饱和的材料的所述物体包装到可渗透气体的柔性材料中,以便提供包装的物体的一个或多个单元,该柔性材料在 -70°C 到 250°C 下具有的导热率是所述氨饱和的材料的导热率的至少 5 倍,

[0014] 并且通过至少大约 5MP 的外部压力压缩所述的一个或多个单元,

[0015] 其中任选地,将所述一个或多个单元放置在容器中或模型中,其具有一个或两个

开口端和任选地一个或多个可移除的壁,且通过该开口端单轴施加所述外部压力,任选通过板材施加。

[0016] 第三方面,本发明涉及一种制备材料压缩块的方法,其包括:

[0017] 将包括能够可逆吸附或吸收并解吸氨的耗氨材料的物体包装到可渗透气体的柔性材料中,以便提供包装的物体的一个或多个单元,该柔性材料在 -70°C 到 250°C 下具有的导热率是所述氨饱和的材料的导热率的至少 5 倍,

[0018] 将所述一个或多个单元填充到容器中使得该单元在容器中固定不动,并且

[0019] 用氨饱和和能够可逆吸附或吸收并解吸氨的耗氨材料。

[0020] 附图概述

[0021] 图 1 图解说明了在容器中氨储存材料,其每一部分都被可渗透气体的柔性导热材料包封物包围,由此形成容纳了储存材料的单元或包,所述包封物形成封闭表面的连接结构。

[0022] 图 2 图解说明了在容器中氨储存材料,其被一个可渗透气体的、柔性导热材料包封物包围,其中除了氨储存材料之外,包封物还包封了次级的容纳了储存材料的单元,其中所述包封物没有形成封闭表面的完全连接结构。

[0023] 图 3 图解说明了使用外力或外部压力形成图 1 结构的方法。

[0024] 图 4 图解说明了使用在容器内使材料饱和的过程形成图 1 结构的方法。

[0025] 图 5 示意性显示了将包装到可渗透气体的导热柔性箔中的氨储存材料包的生产线。

[0026] 图 6 显示了液态氨 / 气态氨的相界的和 $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 的平衡压力的温度 / 压力曲线。

[0027] 实施方案的描述

[0028] 本发明通过将能够可逆吸附或吸收并且解吸氨的氨储存材料包封在一个或多个包封物中解决了上述问题。该包封物由对于气体输送是可渗透的但对于储存材料不可渗透的导热材料组成,或包括该导热材料。该包封物充当平行于包封物表面的传热结构。将该包封物包装或压缩以使得在相邻的包封物之间消除或实质上没有空间或空隙。以此方式,包封物与相邻的包封物通过大的面积相连,在相邻的包封物之间几乎不产生热流阻。有效获得由具有最大传热能力的封闭表面的充分连接设置组成的导热结构。

[0029] 因此,本发明的一方面涉及一种由一个或多个单元构建的材料压缩块,该单元由这样的物体组成,该物体包含被可渗透气体的柔性材料包围的氨饱和的材料,该氨饱和的材料能够可逆吸附或吸收并解吸氨,该柔性材料在 -70°C 到 250°C (即在 -70°C 到 250°C 的整个范围) 具有的导热率是所述氨饱和的材料的导热率的至少 5 倍。

[0030] 正如这里使用的,“材料压缩块”表示压缩的或压制的具有任何希望形状的块总体外观的材料堆,例如圆柱体、立方体、方石堆、金字塔等,或者是完全不规则的形状。该块由一个或多个单元(或“包”)组成,通常是多于一个的单元(例如至少约两个、三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个、十个、十五个、二十个、五十个或成百个单元),其可以独立区分,因为每个单元都被“包装”材料的包封物或封闭的表面包围着。包封物中的材料包括一种或多种能够吸附或吸收并且在氨饱和状态下解吸氨的材料。

[0031] 因此,能够吸附或吸收氨的材料(“氨储存材料”)在块中物理分成封闭间隔室。

由于块被压缩或压制,每个包封物的主要部分都与相邻的包封物接触。包的包封物之间的空间或空隙,即包封物之间的界面减少到最小,即空间占等于或少于材料块的体积的大约15%、10 体积%,优选少于大约5%,例如少于2%或1%。接触表面积充当传热面积,且只要与包封物的尺寸相比,包封物的厚度较小,则接触热阻消失。结果,包封物形成封闭表面完全相互连接的设置,其充当块的任何两个部分之间的传热结构。

[0032] 由压缩或压制造成的相邻包封物间的大接触面积进一步促成整体结构或块的机械稳定性,即在氨的解吸或排气时,相对于氨储存材料的机械变形的稳固性。

[0033] 当块中存在多于一个单元时,可以存在包围所有单元的以上限定的导热的、可渗透气体的、柔性材料的外部包封物。多于一个包封物可以包括相同或不同的导热材料,并且可以包封相同或不同的氨储存材料。例如,在多于一个的单元中, $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 可以容纳在由铝制成的包封物中,而 $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 可以容纳在由铝合金制成的包封物中。

[0034] 单元或包和因此的包封物的数量、以及单元或包和因此的包封物的尺寸和形状、包封物的材料可以广泛变化,甚至在一个特定的压缩块中。因为块已经被压缩或压制,得到的单元和包封物最后的形状不是均匀的,但是在压制前其将取决于最初的包的包装形状和包的精确位置而随机变化。但是,由于氨储存材料与包封物材料的比例被包的尺度限定好了,特别是当包的初始尺寸相似时,其统计学上的偏差很小。因此,当长度尺度比包的尺寸大时组成和热行为的平均值就被限定好了。因此,正如下文中描述的那样,在制备过程中不需要详细控制材料位置。

[0035] 虽然并非为了限制,用在具有大约10cm到大约30cm直径的容器或筒中的起始单元或包的典型尺寸将为直径大约1cm到大约10cm,优选为大约5cm到大约10cm,而对于用在小于10cm直径的容器或筒中,为直径大约2cm到大约6cm。

[0036] 包围包括氨储存材料的物体的柔性材料通常是一些种类的箔或膜,其可渗透气体,但是基本上尘密(即其对于氨储存材料是基本不可渗透的)。当氨被解吸或排气时,气体可渗透能力对于保证气体从氨储存材料中通过是必要的。尘密性质阻止了氨储存材料进入包和任何容器壁之间最初的空间和空隙中,否则如果存在的话,在生产加工期间其会导致大大增加接触热阻并且降低最后的块结构的机械强度。此外,在处理期间氨储存材料和氨的损失减少。

[0037] 必要的气体可渗透性和尘密性可以通过使用多孔箔或膜、通过在形成包之前将箔或膜穿孔、通过使用在压制过程期间变为可渗透气体的、例如多孔的或穿孔的箔或膜或简单通过以非密封的方式使包封闭而获得。例如,以重叠的方式简单包装在氨储存材料周围以形成包的标准不可渗透的箔通常在包的包封物中具有足够的用于氨气从包输出但不允许粉末逃逸的漏洞。气体可渗透性意指通过上述机理中的任何一个或任何其他合适的导致相同性能的机理从包中输出氨气的可能性。

[0038] 箔或膜的厚度并不是关键的,只要与整个单元或包的尺寸相比其较小即可。通常,该厚度可以从大约 $1\mu\text{m}$ 到大约 $100\mu\text{m}$ 变化,优选为大约 $10\mu\text{m}$ 到大约 $50\mu\text{m}$ 。

[0039] 任何可以制成柔性的和气体渗透性的并且在 -70°C 到 250°C 下具有的导热率是氨饱和储存材料的导热率的至少大约5倍、优选为大约10倍且甚至为大约20倍、大约50倍或大约100倍的材料制成的包封物都可以用于本发明中。示例性的材料是或包括金属、金属合金、石墨、复合材料,例如被改性以便导热的塑料、被改性以便导热的橡胶以及它们的

任何混合物。还预期用如以上定义的导热材料和具有较低导热率的材料组成，只要总导热率如对于导热材料的以上限定。优选，所述材料具有良好的机械强度并且对氨是惰性的。目前特别优选的材料是铝和铝合金。

[0040] 例如，铝的导热率为大约 240W/mK，铝合金的略小一些。通常，大部分金属具有相同数量级的导热率。

[0041] 相反，由氨络物盐制成的储存材料的导热率为大约 1W/mK 的数量级。

[0042] 由柔性材料制成的导热的气体可渗透性包封物通常占压缩块质量的至少大约 0.1 质量%，例如大约 2 质量%，大约 5 质量%，大约 20 质量%并且不超过大约 20 质量%。

[0043] 如果压缩块容纳在容器中，导热的气体可渗透性柔性材料通常占容器体积的至少大约 0.1 体积%且不超过大约 10 体积%。

[0044] 包封物的数量，包封物的尺寸和形状、导热率以及包封物的厚度都影响压缩块的整体热性能。对于具有相同量和类型的包封物材料和氨储存材料、但是包封物的数量不同的两个块，包封物尺寸和表面积当然会不同。单元和包封物的数量越少，单元和包封物的尺寸越大，且包封物表面和具有差的导热率的氨储存材料之间的平均距离就越大。对于特定的应用，上述参数通常被最优化以提供希望的总导热率和热响应时间。

[0045] 上述由柔性材料制成的导热的气体可渗透性包封物用作包括能够可逆解吸和吸附或吸收氨的氨饱和的材料物体（“氨储存材料”）的包封物。

[0046] 能够可逆解吸和吸收氨的材料实例为氨饱和的经酸处理的碳和沸石。

[0047] 能够可逆解吸和吸收氨的材料实例是金属氨络物盐并且优选选自或包括所述盐。优选的金属氨络物盐是式 $M_a(NH_3)_nX_z$ ，其中 M 是一种或多种阳离子，其选自碱金属，例如 Li、Na、K 或 Cs，碱土金属，例如 Mg、Ca、Sr 或 Ba，和 / 或过渡金属，例如 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn 或它们的联合，例如 NaAl、KAl、 K_2Zn 、CsCu 或 K_2Fe ；X 为一种或多种阴离子，其选自氟、氯、溴、碘、硝酸根、硫氰酸根、硫酸根、钼酸根和磷酸根离子；a 是每个盐分子的阳离子数；z 是每个盐分子的阴离子数；且 n 是 2 到 12 的配位数，优选为 6 到 8。

[0048] 特别优选的是，金属氨络物盐选自或包括 $Mg(NH_3)_6Cl_2$ 、 $Ca(NH_3)_8Cl_2$ 、 $Mn(NH_3)_6Cl_2$ 和 $Sr(NH_3)_8Cl_2$ 以及任何它们的混合物。

[0049] 金属氨络物盐由简单 (plain) 的不含氨的起始盐通过多种本领域技术人员公知的方法形成，例如简单的起始盐在氨的气氛下饱和，例如在容器中或转鼓中，或者通过用液态氨处理简单的起始盐形成。

[0050] 在本发明的上下文中“氨饱和的”表示能够可逆吸附或吸收并且解吸氨的材料，其中由此占据大部分或有时实质上材料中可以被氨占据的所有位点都被氨占据。在大多数的情况中，化学计量上的完全饱和是困难的或者是不可能达到的，因此术语“氨饱和的”包括可以实际合理获得的最高饱和程度而并不对应于化学计量上的完全饱和，即理论上完全饱和的至少大约 80% 或 85%，更优选为至少大约 90 或 95%，例如至少大约 97% 或 98%，甚至 99%。

[0051] 如果氨饱和的材料由一种或多种上述氨饱和金属氨络物盐组成，优选的是，材料压缩块可以被压缩至氨饱和金属氨络物盐的密度为其最大密度的至少大约 70%。如果在环境温度和压力下其为单晶，则“最大密度”表示的密度为饱和的金属氨络物盐将具有的密度。更优选其为最大密度的至少大约 75%，或者为大约 80%，或者为大约 85%，或者为大约

90%，或者为大约 93%，或者为大约 95% 或者为大约 97%，甚至大于大约 97%。

[0052] 被导热的可渗透气体的柔性材料包围的物体除了包括氨饱和的储存材料之外，还可以包括添加剂，例如粘合剂，但是特别是导热颗粒和粘接的导热结构。导热颗粒（例如薄片、小球等）和粘接结构（例如小网格等）可以由与以上提及的可制成可渗透气体的和柔性的材料相同的材料制成。这些添加剂的量通常为氨储存材料的体积的大约 1.5% 或 2 体积% 到大约 10 体积% 的范围内。

[0053] 如果仅存在一个单元，如上定义，这个“初级”单元，除了“未包装”的能够吸附或吸收氨的材料和可能的添加剂和 / 或粘接的导热结构之外，其通常还包含较小的次级单元或包，其与以上限定的相同。但是，当存在多于一个以上说明的初级单元或包时，这些次级单元也可以被包封。次级单元通常具有包围它的初级单元体积的大约 5 体积% 到大约 50 体积% 的尺寸。

[0054] 压缩块借助这样的压力或力进行压缩，其达到使得包或单元的未压缩起始组件的空间和空隙在很大程度上消失的压缩程度。通常起始组件压缩到它不再能被压缩的最大程度。虽然所施加的导致起始组件的空间和空隙消失的压力随着氨饱和的材料特性而变化，但最小压力通常为大约 5 或更高，例如大约 10、大约 20、大约 50、大约 100 或者甚至为大约 200MPa 或更高。

[0055] 本发明的材料压缩块可以是自支撑性的，即甚至当没有包封在外部容器中时也可以保持其形状。在这种情况下，例如可以通过施加压力由单元起始组件的所有侧壁实现压缩。更通常的，将材料压缩块的起始组件引入到一些种类的容器中（例如钢的圆柱体 (cylinder mead)，其具有一个开口端或两个相对的开口端，并且其可以承受高的压力），然后单轴压缩，这通常通过一个或两个放置在起始组件上的板材进行。任选，容器壁可以移除以便取出材料压缩块。

[0056] 然后将自支撑性的材料压缩块，通常在大约 2 巴到大约 5 巴的氨压力下，在大约 40°C 到大约 200°C 的温度下，引入任选可以被加热的容器中以便从氨饱和的材料中释放氨。容器的加热可以是外部的或内部的。在前者的情况中，容器优选是导热的，例如由诸如铝、钢或其他具有高导热率的金属合金制成。但是，还有可能使用真空以释放氨或加热和真空的联合。例如，在大约 0.5 巴的真空的情况中，在大约室温下（大约 25°C）就发生氨解吸。

[0057] 可选择地，起始组件可以放置在最后的容器中，氨从其中释放，其任选具有至少一个并且通常仅有一个开口端并且可以按照以上提及的相同的方式加热。但是，在这种情况下，容器必须能够承受压缩材料所需要的压力，或者将其放置在具有足够强度的模型中以便在压制期间机械性支撑容器。用于形成压缩块的起始的材料组件之后在该容器中单轴压缩。

[0058] 优选总包封物面积的最多大约 20% 在大约 $\pm 10^\circ$ 内垂直于希望的热传递方向，或者所述可渗透气体的柔性材料的总表面积的至少大约 80% 在大约 $\pm 10^\circ$ 内平行于希望的热传递方向。

[0059] 如果不存在改进热传导的结构或添加剂，则希望的热传递方向通常相当于热通量的方向。可以通过数学（分析或数字化）求解热传导问题而找到给定的容器构造和热供应的热通量。例如对于具有绕轴圆柱对称性的构造，希望的热传递方向与对称轴垂直。对于

更复杂的几何形状,不存在热传导结构的热通量并且因此希望的热传递方向通常与位置有关。因此如果没有热传递改进的结构存在,在容器中在任何给定的点上希望的热传递方向定义为热通量的方向。

[0060] 但是由于导热表面连接设置的随机特性,不可能精确沿着希望的热传递方向排列所有的导热材料。因此,优选至少大约 60% 的导热材料在与希望的热传递方向成大约 $\pm 20^\circ$ 内排列。更优选至少大约 80% 的导热材料在与希望的热传递方向成大约 $\pm 20^\circ$ 内排列。甚至更优选至少大约 80% 的导热材料在与希望的热传递方向成大约 $\pm 10^\circ$ 内排列。

[0061] 此外,由于导热表面的连接设置的随机特性,没有必要精确知晓希望的热传递方向并且通常它可以通过一些合适的简单方法来近似。例如,在容器中的给定点上希望的热传递方向可以通过连接加热元件和所述给定点之间最短的连线的方向来近似。

[0062] 对于具有圆柱对称性的构造,近似出的方向将会是精确的。在这种情况下,希望的热传递方向沿着半径自纵轴开始穿过压缩块的质心,且优选,包封物总面积的最多大约 20° 在大约 $\pm 10^\circ$ 内与这一半径垂直。这可以例如通过起始单元或包的椭圆形状或通过单轴压缩实现。

[0063] 在以上描述的情况中,大部分的总包封物表面与希望的热传递方向平行。之后希望方向上相应的总导热率可以估算为包封物材料和储存材料的导热率的加权平均值。

[0064] 在一个实例中,其中包封物材料是具有导热率 $K_e = 240\text{W/mK}$ 的铝,氨储存材料具有 $k_s = 1\text{W/mK}$ 且包封物材料占容纳它的容器体积的 2.5%,估算的总导热率为 $0.025K_e + 0.975k_s = 7\text{W/mK}$ 。优选,总导热率在大约 1W/mK 到 20W/mK 的范围内。

[0065] 在另一方面,本发明涉及制备如上所述材料的压缩块的方法,其包括:

[0066] 将包括能够可逆吸附或吸收并解吸氨的氨饱和的材料的所述物体包装到可渗透气体的柔性材料中,以便提供包装的物体的一个或多个单元,该柔性材料在 -70°C 到 250°C 下具有的导热率是所述氨饱和的材料的导热率的至少 5 倍,

[0067] 并且通过至少 5MP 的外部压力压缩所述的一个或多个单元,

[0068] 其中任选地,将所述一个或多个单元放置在容器中或模型中,其具有一个或两个开口端和任选地一个或多个可移除的壁,且通过该开口端单轴施加所述外部压力,任选通过板材施加。

[0069] 包装过程应当快速、稳固并且是可重现的。有利的是,如果包装的包具有易于操作的形状并且均匀包装,该包在压制前倒入到容器中。通常,接近球形是优选的。还有利的是,材料在包装过程中预先压缩。优选,将材料预先压缩至最终密度的大约 $1/3$ 。甚至更优选的是其预先压缩至最终密度的大约 $1/2$ 。自动压缩顺序的实例如图 5 所示。首先在一片铝箔在成型工具中成型为碗形。然后,用预定量的氨饱和的储存材料填充该碗形。之后,通过将碗形的边缘压制在一起使得该碗形预先闭合。最后,通过用倒转的碗形活塞从上压制使该包封闭并预压缩,之后从包装线上移除。该碗形可以变化以给出不同的包形状,例如半球形以制备球形包。

[0070] 然后以与引入块状或颗粒或粉末材料相似的方式将材料简单引入(“倒入”)容器中。

[0071] 随后,借助至少大约 5MPa 的外部压力压制或压缩材料,更优选为至少大约 10MPa,例如大约 20MPa,大约 50MPa,大约 100MPa,大约 200MPa 或者甚至大于大约 200MPa。压缩

可以从包装的单元或包的组件的所有侧壁开始,例如在具有合适的可移除的壁的腔室内进行,在可移除的壁上可以施加力。

[0072] 更通常,将包装的包的组件单轴压缩,如上所述。在这种方式中,可以实现不超过 20° 的包封物总面积垂直于希望的热传导方向。

[0073] 如果氨饱和的材料由一种或多种上述氨饱和的金属氨络物盐组成,优选将它压缩至氨饱和的金属氨络物盐的密度为其最大密度的至少大约70%。如果在环境温度和压力下其为单晶,则“最大密度”表示的密度为饱和的金属氨络物盐将具有的密度。更优选其为至少大约75%,或者为大约80%,或者为大约85%,或者为大约90%,或者为大约93%,或者为大约95%或者为大约97%,甚至大于大约97%的密度。

[0074] 在本发明的还另一方面涉及在容器中制备材料压缩块的方法,如上所述,其包括:

[0075] 将包括能够可逆吸附或吸收并解吸氨的耗氨材料的物体包装到可渗透气体的柔性材料中,以便提供包装的物体的一个或多个单元,该柔性材料在 -70°C 到 250°C 下具有的导热率是所述氨饱和的材料的导热率的至少5倍,

[0076] 将所述一个或多个单元填充到容器中使得该单元在容器中固定不动,并且

[0077] 用氨处理能够可逆吸附或吸收并解吸氨的耗氨材料,由此使该能够可逆吸附或吸收并解吸氨的材料饱和并压缩。

[0078] 在这种方法中,包括耗氨材料的起始物体松散包装在包封物中以便留出足够的空间用于材料的膨胀。

[0079] 能够可逆吸附或吸收并且解吸氨的耗氨材料表示其中可以与氨结合的位点仅在较小的程度上(例如小于大约20%的程度)或者完全未被氨占据的材料。在金属盐可以形成金属氨络合物盐的情况下,简单的金属盐可以用作起始材料。

[0080] 然后将包装的材料放置在容器中以至于它在其中不会移动(其通常还可以通过仅“倾倒”到容器中实现)。

[0081] 然后将氨以气态或液态的形式引入到容器中以使用氨饱和材料。本领域技术人员公知的是耗氨储存材料饱和时会膨胀。在目前的情况下,当其包封在容器中时,氨储存材料会膨胀以至于单元或包与包和容器壁之间的空间和空隙减少或消失,且在其包封物中的氨储存材料最终被压靠着容器壁,因此形成材料压缩块。

[0082] 在以上情况中,填充到可渗透气体箔中的耗氨材料的量使得用氨饱和后,材料完全填充了由箔形成的包。这可以借助饱和的盐中简单盐的重量比例简单进行计算。例如, $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 含有54%重量的 SrCl_2 ,因此,如果在最后压缩的状态下,包应该含有100g的 $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$,其应当用54g的 SrCl_2 填充。

[0083] 在特别优选的实施方案中,能够可逆吸附或吸收并且解吸氨的饱和并压缩的材料包括:

[0084] a. 放置储存容器使其直接或间接与温度水平 $T_T \leq$ 大约 65°C 的恒温介质接触;并且

[0085] b. 将储存容器与气态氨的来源连接起来,其中至少在一部分饱和过程中,在氨储存材料饱和到预定饱和程度期间,气态氨的压力 $P_S \leq$ 大约 P_T ,其中 P_S 为氨储存材料饱和期间氨的压力,且 P_T 为液态氨在温度水平 T_T 下的平衡蒸气压力。

[0086] 容器可以整体直接或间接与恒温介质接触,或者仅容器的一部分直接或间接与恒温介质接触。

[0087] 在已审未决的欧洲专利申请 no. 10005245.5 中详细描述了这种用于相似的氨储存材料再饱和的方法,其公开的内容得以清楚引用。

[0088] 在这种方法中,温度水平 T_T 优选为大约 0°C 到大约 40°C,例如为大约 0°C 到大约 20°C,或者为大约 20°C 到大约 40°C,压力 P_S 优选为在温度 T_T 下的液态氨的平衡蒸气压的至少大约 50%,例如至少大约 75%或至少大约 90%,且预定的饱和程度优选为至少大约 80%,大约 90%,大约 95%或大约 98%。

[0089] 恒温介质可以是水或单相水性介质。

[0090] 其中气态氨为压力 P_S 的这部分方法,优选是该方法的最后部分,其是在总饱和时间段的最后大约 1/3 期间,或者其中达到预定饱和程度的最后大约 25%,所述 P_S 低于或等于温度 T_T 下液态氨的平衡蒸气压力 P_T 。

[0091] 优选避免与氨入口相对的容器末端的慢饱和,因为否则靠近氨入口的储存材料可以以比相对的容器末端的储存材料更快的速率饱和,且储存材料在与氨入口相对的容器末端的饱和可能被阻止。

[0092] 这可以用多种方式来控制。在一些实施方案中,在饱和时间的一部分或全部之内,靠近氨入口的容器或筒的部分是绝热的,例如大约 50%或更少,大约 25%或更少或大约 10%或更少,例如大约 5%或者甚至更少的筒的表面可以用绝热材料覆盖。在一些实施方案中,在过程开始时,大约 50%的表面被覆盖,然后在饱和进行期间,越来越少的表面被覆盖。

[0093] 在一些实施方案中,恒温介质仅在与入口相对的筒的末端应用,以便在筒的那一部分中提高饱和的速度。恒温浴中恒温介质的水平可以进一步随着饱和增加而增加,从远离氨入口的末端开始,直到在饱和过程的末期氨完全覆盖了筒。控制饱和速度的另一种方式是,从较冷的远离入口的筒的末端到较热的具有入口的末端处,例如相比容器的较高部分,用恒温介质更多地冷却较低部分,和/或通过使恒温介质相比具有入口的上部部分而言在与入口相对的筒底部部分以更高的速率流过筒,从而在恒温介质中提供温度梯度或热耗散梯度。

[0094] 此外,如果高密度并不是那么重要的话,还有可能降低容器内的储存材料的密度以控制饱和速度。

[0095] 这些措施可以导致在筒的所有部分中饱和速率都大致相同或者在远离氨入口的部分中略快。

[0096] 因此,在该方法的一些实施方案中,通过提高其中浸有容器的恒温浴中的恒温介质的水平,自未与气态氨来源相连的容器末端开始到与气态氨来源相连的末端止,直接或间接与恒温介质的接触随着饱和或再饱和的增加而增加。此外,在至少一部分饱和或再饱和的时间期间,与气态氨的来源相连的容器末端可以是绝热的,以至于大约 50%或更少,大约 25%或更少或大约 10%或更少,例如大约 5%或者甚至更少的容器表面用绝热材料覆盖。在一些实施方案中,冷却装置和/或其他温度控制装置和/或强制对流条件提供了温度梯度或热耗散梯度,使得从未与气态氨来源相连的容器的末端耗散的热量比从与气态氨来源相连的末端耗散的热量更多。

[0097] 许多优点都与本发明相关,包括:

- [0098] • 从热源的良好热传递
- [0099] • 通过储存材料的高热传导
- [0100] • 热传递和传导并不（仅稍微）取决于储存材料的性质（和氨的含量）
- [0101] • 与热源良好的机械和热接触
- [0102] • 储存材料的机械稳定性增加
- [0103] • 将储存材料包装在箔中将在处理期间减少氨的排气
- [0104] • 将储存材料包装在箔中将少了处理期间具有尘埃的问题
- [0105] • 在包装过程中储存材料是预先压缩的
- [0106] • 规则形状的包导致在压缩前较高的储存材料密度
- [0107] • 均匀分布的包导致压缩后较高的储存材料密度。

[0108] 这些性质使得本发明的材料压缩块理想的与计划的应用相匹配，其中它用作容纳在容器中的氨来源，其可以被加热和 / 或与真空线路相连。这种容器通常与耗氨的单元相连（通常通过合适的计量配料装置），所述耗氨的单元为例如在内燃机的废气线上的 SCR 催化剂，将氨分裂为氮和氢的装置或用氨驱动的燃料电池。

[0109] 图 1 显示了材料压缩块 100 在任选包括热源 103 的容器 102 中的示意性截面图，材料压缩块 100 由包装在导热的、可渗透气体的柔性材料 108 内的包含氨饱和的储存材料 106 的单元或包 104 构建。正如所看到的，空间或空隙 110（在图中被大大夸大）是最小化的且包封物 108 的表面积的主要部分平行于希望的热传导方向，其为始自纵轴穿过圆柱形的材料压缩块的质心的半径方向。

[0110] 图 2 显示了材料压缩块 200 在任选包括热源 203 的容器 202 中的示意性截面图，材料压缩块 200 由包装在导热的、可渗透气体的柔性材料 208 内的包含氨饱和储存材料 206 的一个单元或包构建。除了氨饱和存储材料 206 之外，包装在导热的、可渗透气体的柔性材料 208' 中的用其他饱和的氨储存材料 206' 填充的次级单元或包 204 包装在外部包封物 208 中。

[0111] 图 3a 显示了包装在导热的、可渗透气体的柔性材料 308 中的包含氨饱和储存材料 306 的未压缩的起始单元 304 的示意性截面图，该柔性材料引入（“倒入”）到具有大的空间或空隙 310 的容器 302 内。

[0112] 图 3b 显示了通过外力 f 经由活塞 320 压缩后相同的单元，其中压缩单元 304' 包含包装在导热的、可渗透气体的柔性材料 308 内的压缩的氨饱和储存材料 306'，整个组件在消除了空间或空隙 310' 的容器 302 中形成材料致密堆 300。

[0113] 图 4a 显示了引入（“倒入”）到容器 402 中的在它们之间具有大的空间或空隙 410 的未压缩的起始单元 404 的示意性截面图，其包含包装在导热的、可渗透气体的柔性材料 408 内的耗氨储存材料 406。

[0114] 图 4b 显示了单元 404' 的示意性截面图，该单元通过将氨引入到图 4 的耗氨储存材料 406 内而膨胀且由此压缩以至于包含包装在导热的、可渗透气体的柔性材料 408 内的压缩的氨饱和储存材料 406'，整个组件在消除了空间或空隙 410' 的容器 402 中形成材料致密堆 400。

[0115] 图 5 显示了用于将氨储存材料自动包装到箔中的生产线的实例。在步骤 1 中，将一片箔 508 放置在成型工具 504 上。在步骤 2 中，活塞 506 通过执行装置 507 向下移动进

入成型工具 504 中,由此使得箔 508 成为碗形。在步骤 3 中,用来自计量配料装置 510 的预定比例的氨储存材料 502 填充碗形箔 508。在步骤 4 中,碗形箔 508 通过预先密封设备 512 进行预先密封,且第二活塞 514 和 516 定位于成型工具 (tool) 504 的上面和下面。在步骤 5 中,第二活塞 514 和 516 延展,由此完全封闭填充有氨储存材料 502 的箔 508,其之后从生产线上除去,如图 6 所示。

[0116] 图 6 显示了液态氨 / 气态氨的相界和 $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ 的平衡压力的温度 / 压力曲线。看起来,本领域技术人员希望的是温度 T_f 应当选择尽可能低以便加快从单元中除去热,例如,如果水是冷却介质,其接近大约 0°C (应当避免冷冻)。但是,正如可以从图 6 中看到的,在大约 0°C 下,液态 NH_3 的蒸气压相当低,即大约 4.3 巴。此外,饱和 SrCl_2 在该压力下的平衡温度为大约 60°C 。在大约 40°C 下,液态氨的氨压力为大约 15.5 巴。该压力对应于氨饱和的 SrCl_2 在大约 99°C 的温度下的平衡压力。这意味着 SrCl_2 可以在大约 99°C 的温度 (例如通过氨的放热吸收达到) 下存在并且在该氨压力下完全饱和。

[0117] 实施例 1

[0118] 通过将 100g 的氨饱和的氯化锶包装在重 5.1g 且尺寸为 $50\ \mu\text{m} \times 194\text{mm} \times 194\text{mm}$ 的铝箔中形成包。用 $5 \times 10^6\text{N}$ 的力将 236 个包压入直径为 200mm 且体积为 18.7l 的圆柱形不锈钢容器中。获得铝表面良好连接的密封的自支撑导热结构。所得饱和的盐的密度大于可获得的最大密度的 95%。

[0119] 实施例 2

[0120] 将体积 2.24L 的容器用 99 个包填充,每一个都包含包装在厚度 50mm 且面积 $12.5 \times 12.5\text{cm}^2$ 的铝箔中的 12g 的 SrCl_2 。饱和之后,氯化锶的密度为 1.0g/ml。

[0121] 所有专利、专利申请和其中引用的其他文献的内容由此通过参考以整体并入本发明。

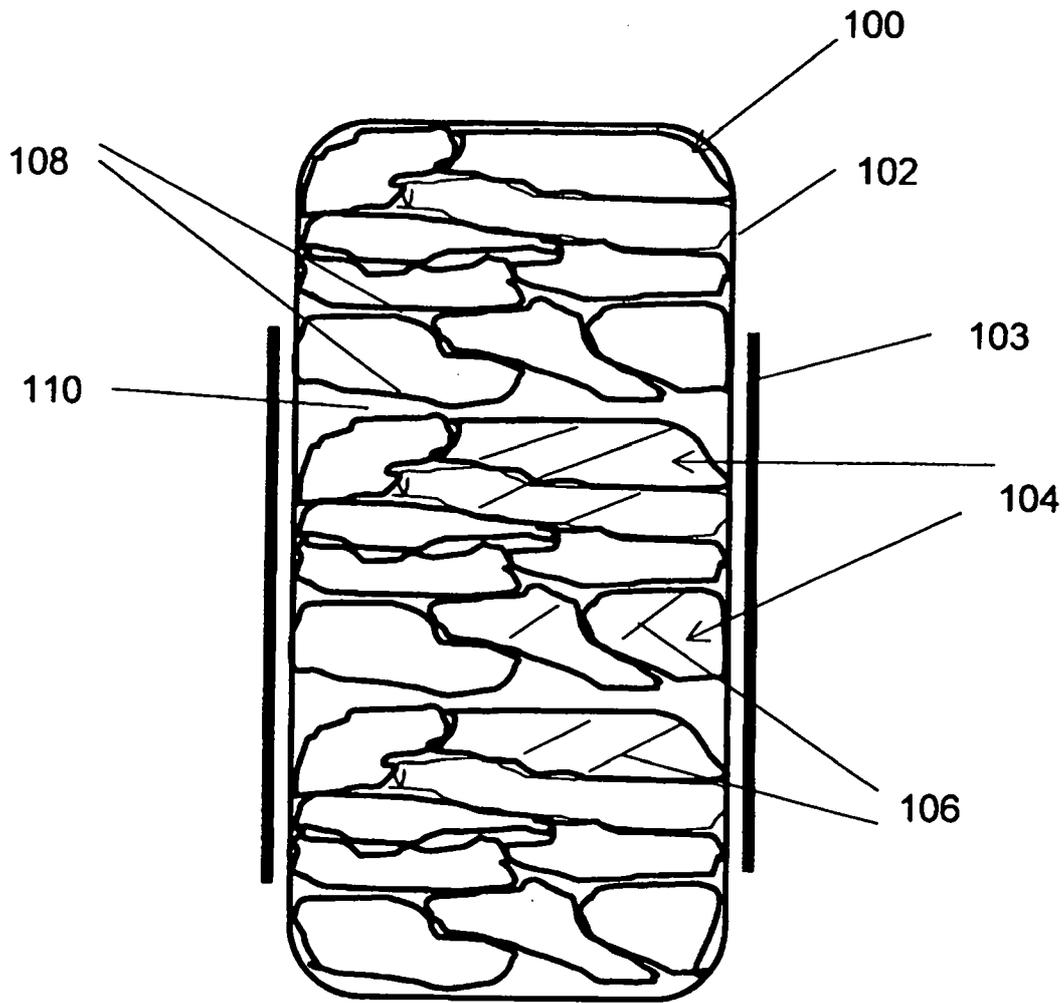


图 1

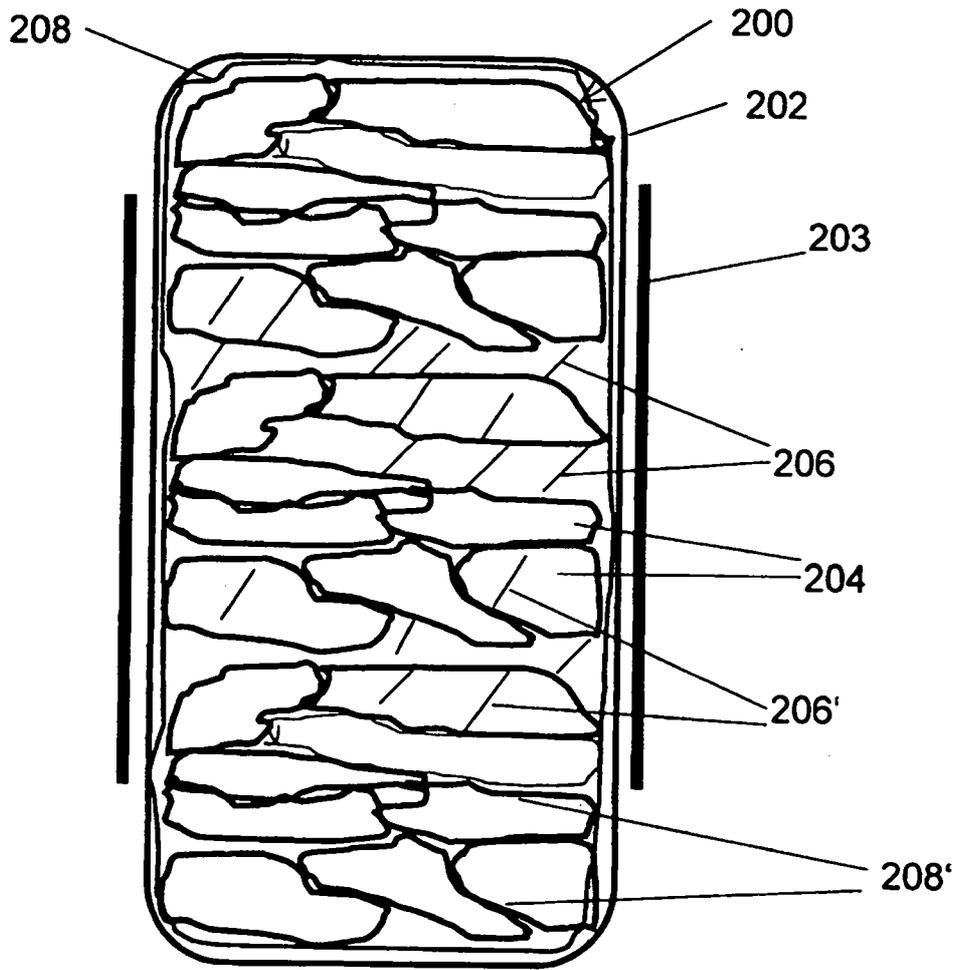


图 2

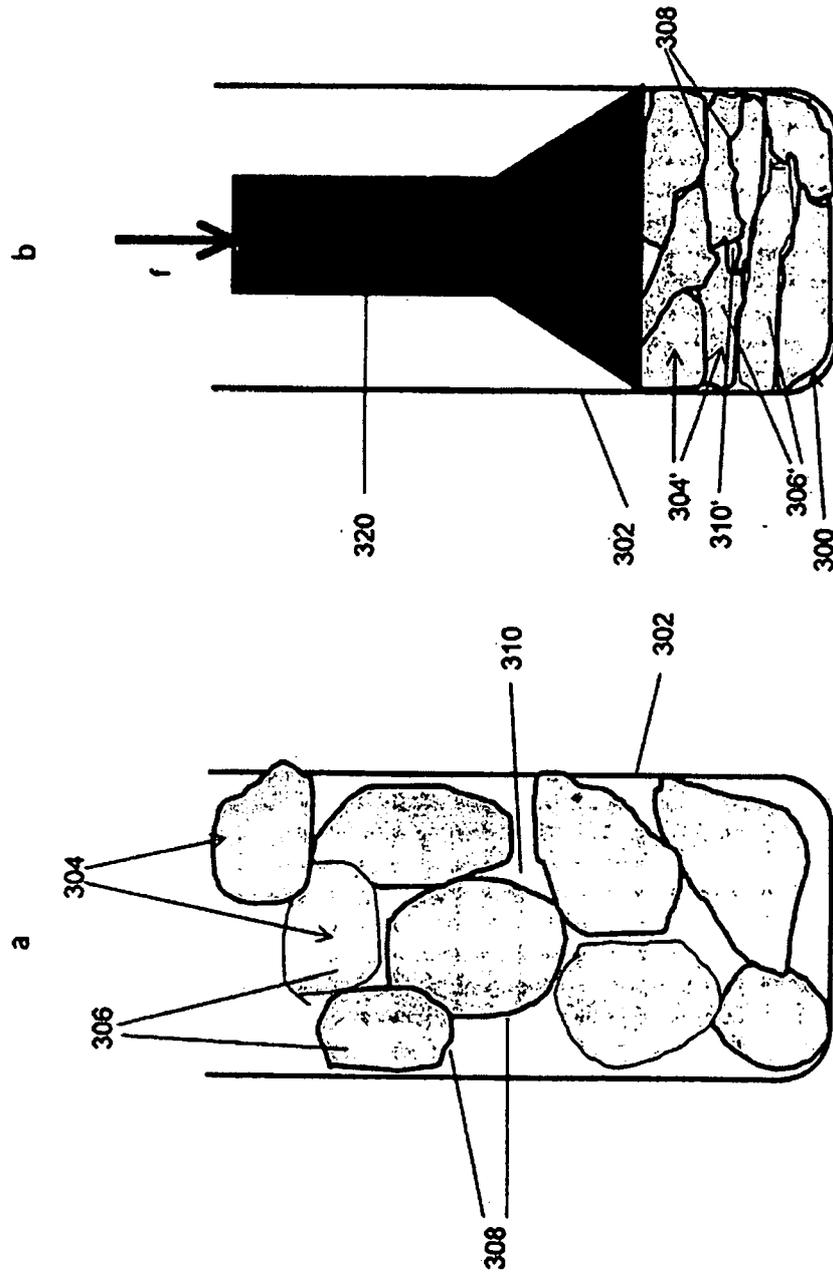


图 3

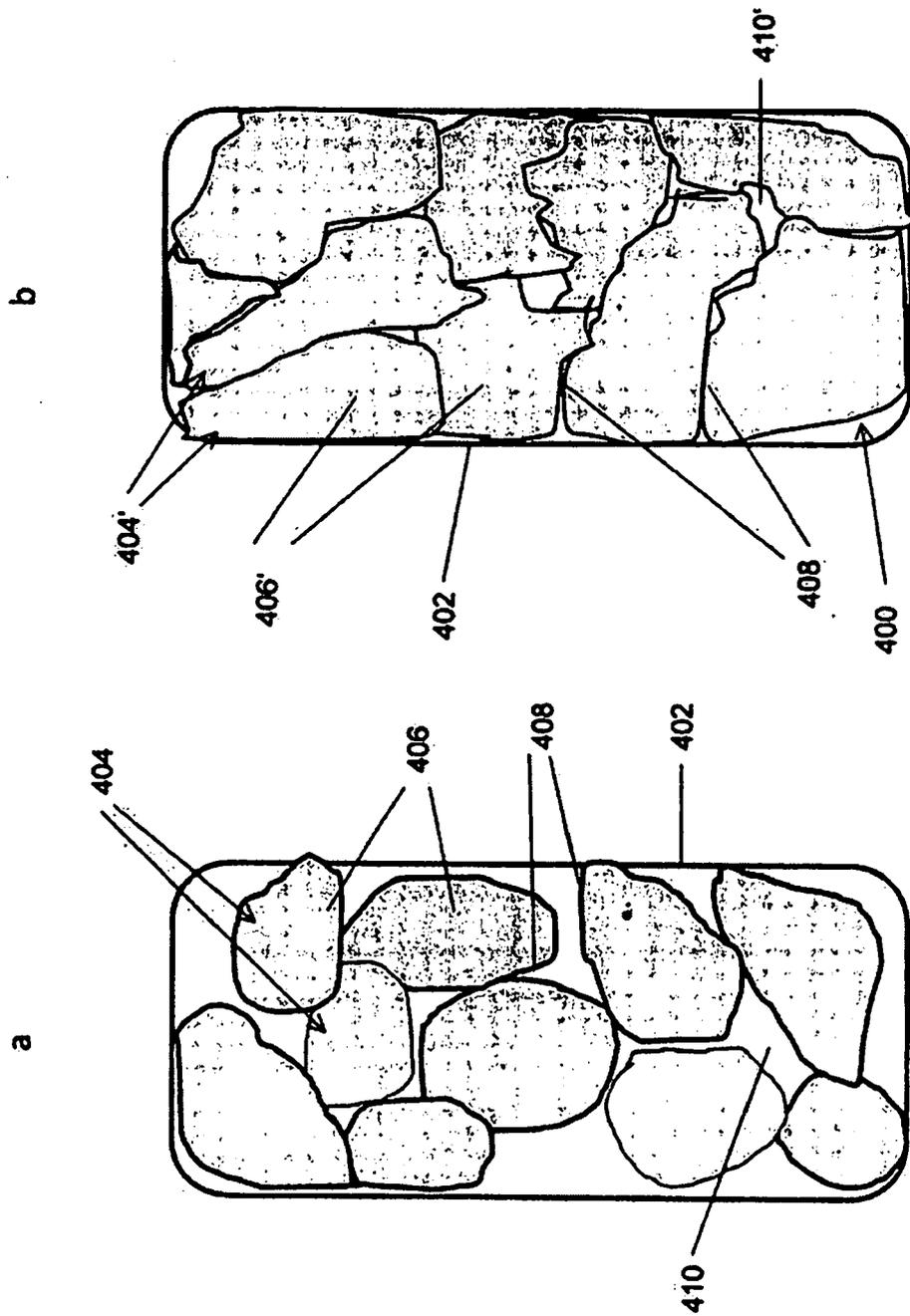


图 4

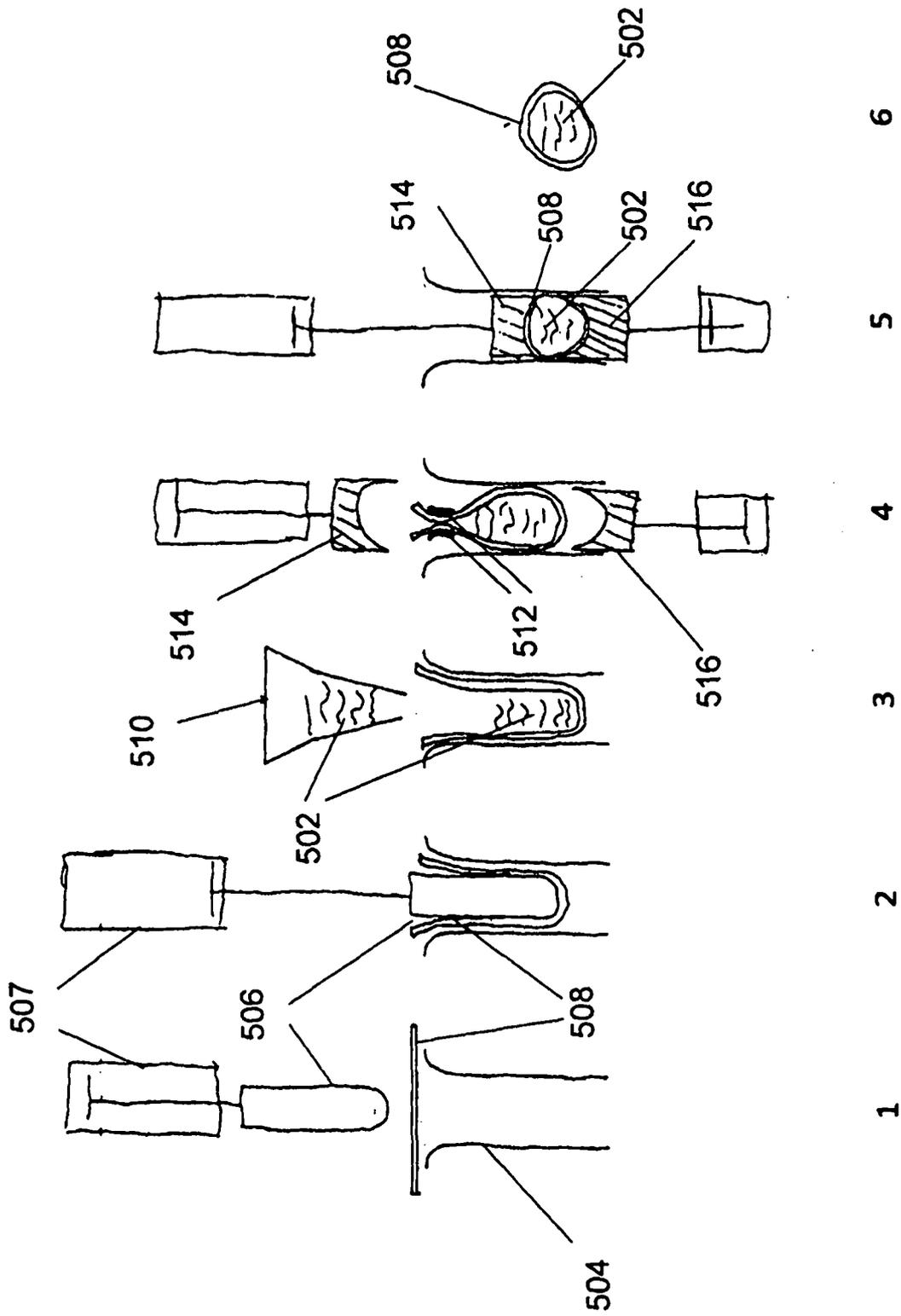


图 5

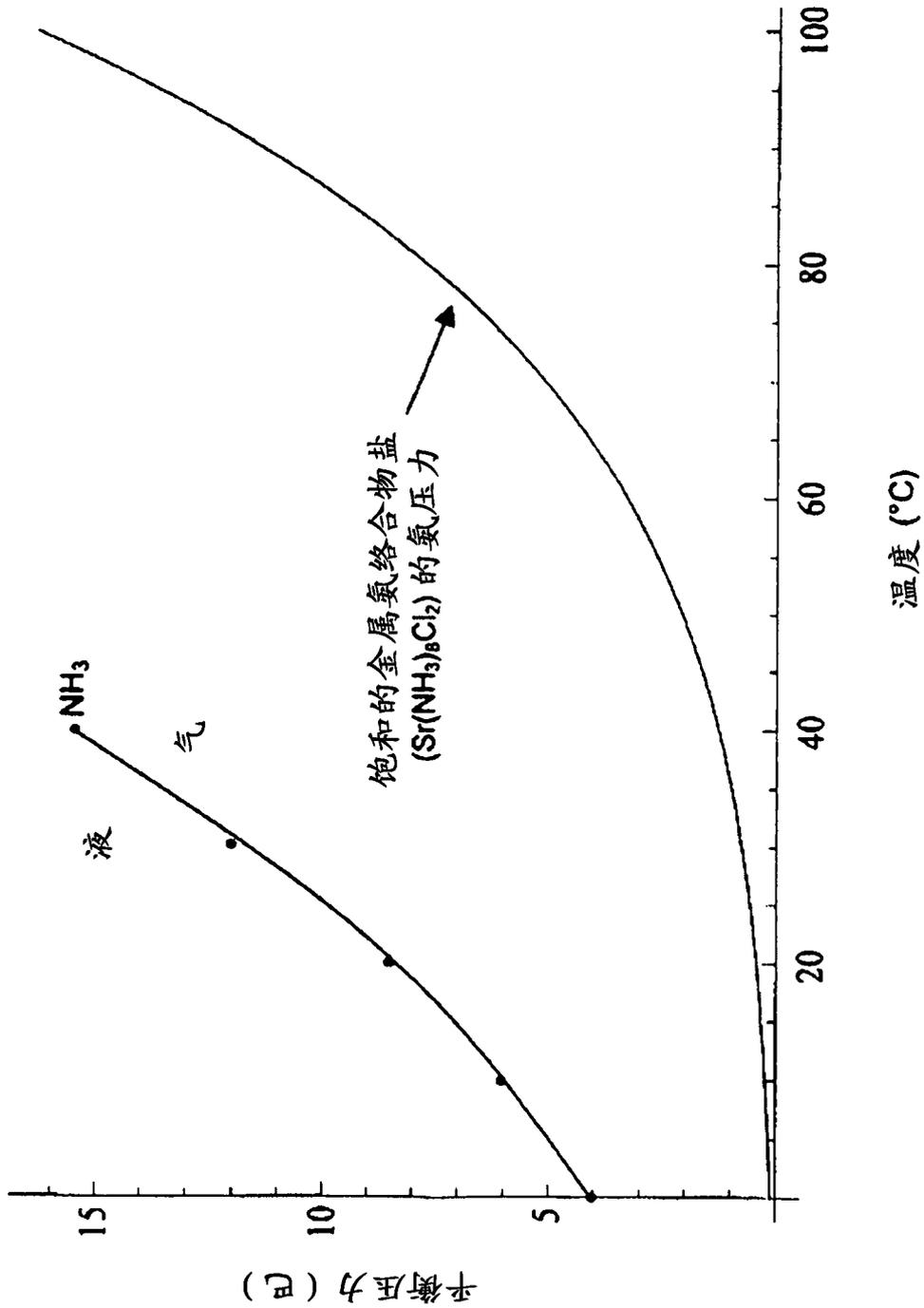


图 6