



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106922168 B

(45)授权公告日 2019.09.03

(21)申请号 201580061002.4

(72)发明人 M·维克特 S·马克思 U·穆勒

(22)申请日 2015.11.10

L·阿诺德 A·拉克 J·兰什
W·多兰 M·圣塔玛莉亚

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106922168 A

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(43)申请公布日 2017.07.04

代理人 黄丽娜 吴鹏

(30)优先权数据

62/077,934 2014.11.11 US

(51)Int.CI.

F17C 11/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 20/08(2006.01)

2017.05.10

B01J 20/10(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B01J 20/16(2006.01)

PCT/EP2015/076204 2015.11.10

B01J 20/20(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

B01J 20/22(2006.01)

W02016/075136 EN 2016.05.19

B01J 20/26(2006.01)

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

B01J 20/28(2006.01)

地址 德国路德维希港

审查员 陈露

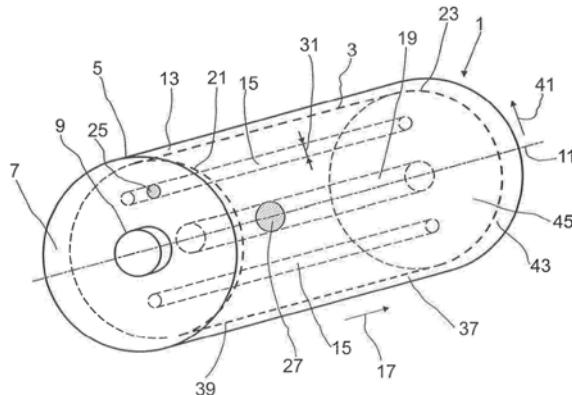
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

包括多孔固体的一体式成形体的储存容器

(57)摘要

本发明涉及一种包括多孔固体的成形体(3)的储存容器(1)，其中储存容器(1)包括壁(5)，该壁具有包括至少一个入口(9)的区段(7)，其中储存容器(1)具有中心轴线(11)，并且中心轴线(11)是储存容器(1)的纵向轴线和/或其垂直于所述至少一个入口(9)的横截面，其中成形体(3)占据储存容器(1)的内部体积(13)的至少85%，并且成形体(3)包括在关于储存容器(1)的中心轴线(11)成轴向的轴向方向(17)上的开口(19)，其中开口(19)从成形体(3)的第一端(21)延伸到成形体(3)的相对的第二端(23)，并且其中储存容器(1)恰好包括一体形成的一个成形体(3)。本发明还涉及成形体和成形体的用途。



1. 一种包括多孔固体的成形体(3)的储存容器(1),其中所述储存容器(1)包括壁(5),所述壁具有包括至少一个入口(9)的区段(7),其中所述储存容器(1)具有中心轴线(11),并且所述中心轴线(11)是所述储存容器(1)的纵向轴线和/或所述中心轴线垂直于所述至少一个入口(9)的横截面,其中所述成形体(3)占据所述储存容器(1)的内部体积(13)的至少85%,并且所述成形体(3)包括开孔(19),所述开孔在参考储存容器(1)的中心轴线(11)定义的轴向方向(17)上,其中所述开孔(19)从成形体(3)的第一端(21)延伸到成形体(3)的相对的第二端(23),并且其中所述储存容器(1)恰好包括一体形成的一个成形体(3),其中所述成形体(3)包括在轴向方向(17)上的中空通道(15),并且每个中空通道(15)的横截面区域(25)小于所述开孔(19)的横截面区域(27)。

2. 根据权利要求1所述的储存容器,其中所述中空通道(15)的内径(31)在0.5mm至3mm的范围内。

3. 根据权利要求1或2所述的储存容器,其中所有中空通道(15)的横截面区域(25)的总和比所述至少一个入口(9)的横截面区域小的幅度低于20%,或者所有中空通道(15)的横截面区域(25)的总和比所述至少一个入口(9)的横截面区域大的幅度低于20%。

4. 根据权利要求1或2所述的储存容器,其中相邻中空通道(15)的横截面区域(25)的两个外周之间的最短距离(33)小于2cm。

5. 根据权利要求1或2所述的储存容器,其中所述储存容器(1)包括至少一个出口(35),并且所述至少一个入口(9)和所述至少一个出口(35)都设置在所述储存容器(1)的所述壁(5)的相同区段(7)中。

6. 根据权利要求1或2所述的储存容器,其中在储存容器(1)的壁(5)与成形体(3)的面朝轴向方向(17)并且背朝所述至少一个入口(9)的端面(45)之间设有没有成形体(3)的第一空隙空间(43),并且其中所述第一空隙空间(43)占储存容器(1)的内部体积(13)高达15%。

7. 根据权利要求6所述的储存容器,其中在成形体(3)的所述端面(45)附近或在成形体(3)的所述端面(45)上设有至少一个第一间隔件(47)。

8. 根据权利要求1或2所述的储存容器,其中在储存容器(1)的壁(5)与成形体(3)的外周表面(39)之间设有没有成形体(3)的第二空隙空间(37),其中所述外周表面(39)朝向参考中心轴线(11)定义的径向方向(41),并且其中所述第二空隙空间(37)占储存容器(1)的内部体积(13)高达10%。

9. 根据权利要求8所述的储存容器,其中在成形体(3)的所述外周表面(39)附近或在成形体(3)的所述外周表面(39)上设有至少一个第二间隔件(49)。

10. 根据权利要求1或2所述的储存容器,其中所述储存容器(1)和所述成形体(3)具有圆柱形形状。

11. 根据权利要求1或2所述的储存容器,其中所述成形体(3)的最短延伸长度在10cm至100cm的范围内,并且所述成形体(3)的最长延伸长度在20cm至300cm的范围内。

12. 根据权利要求1或2所述的储存容器,其中所述多孔固体选自活性炭、沸石、活性氧化铝、硅胶、开孔聚合物泡沫、金属氢化物、金属有机骨架(MOF)及其组合,并且其中储存在所述储存容器中的气体选自天然气、页岩气、城市燃气、甲烷、乙烷、氢、丙烷、丙烯、乙烯、二氧化碳及其组合。

13. 用于根据权利要求1或2所述的储存容器的成形体，其中所述成形体是多孔固体，所述成形体包括开孔，所述开孔(19)从成形体(3)的第一端(21)延伸到成形体(3)的相对的第二端(23)，其中所述成形体(3)是一体形成的，其中，所述成形体(3)包括在轴向方向(17)上的中空通道(15)并且每个中空通道(15)的横截面区域(25)小于所述开孔(19)的横截面区域(27)。

14. 根据权利要求13所述的成形体用于储存气体的用途。

包括多孔固体的一体式成形体的储存容器

技术领域

[0001] 本发明涉及包括多孔固体的成形体的储存容器。本发明还涉及成形体和该成形体的用途。

背景技术

[0002] 由于石油资源日益稀缺,正在对用于运行内燃机或燃料电池的非传统燃料,如甲烷、乙醇或氢开展越来越多的研究。为此目的,车辆包括用于保持燃料储备的储存容器。为了在固定和移动应用中储存气体,将气体储存在压力容器中,通常称为压缩天然气(CNG)技术,或将气体储存在吸附储存室(sorption store),通常称为吸附天然气(ANG)技术。吸附储存室也被称为ANG罐。ANG有潜力替代诸如车辆等移动储存应用中的压缩天然气CNG。在ANG应用中,将多孔固体包装在储存容器中以增加储存密度,从而能够以相同的容量进行低压运行。

[0003] 吸附、覆盖吸附和吸收是放热过程。任何吸附或解吸伴随着ANG储存系统的温度变化。吸附热对填充循环和放电循环期间的性能都有不利影响。在填充循环期间可能会发生高达80°C的温度升高。填充循环通常将在至少用于移动应用的燃料站进行,在所述燃料站可以去除释放的吸附热。与填充循环相反,放电速率由解吸的能量需求决定。填充时间不能大幅度变化,以缓解在使用ANG储存容器期间的冷却的影响。

[0004] 这样的储存容器特别包括吸附有气体的、具有大的内表面积的吸附剂介质。气体通过吸附储存在吸附剂介质上、在吸附剂介质的单个颗粒之间的腔中和在容器的未填充吸附剂介质的部分中。供选择地或另外,气体可以被吸附介质吸收。填充的储存容器可以是加压的和不加压的。适合的容器的选择取决于施加的最大压力。储存压力越高,每体积可以储存越多的气体。

[0005] 吸附描述了将气态或液态流体的原子或分子附着到固体材料的表面上,所述固体材料也称为吸附剂介质、吸附剂(adsorbent)、吸附物(adsorber)、吸收剂或吸附介质。由吸附的气体或液体的质量与固体质量的比率限定的固体的吸附能力强烈地取决于温度,并随温度升高而降低。为了最大限度地利用储存空间,必须考虑在填充过程中在储存容器中建立的温度曲线。有效的吸附允许减少填充时间,因为相同量的气体可以在较短的时间段内储存。因此,当可用的填充时间有限时,可以增加最大量的储存气体。在用气体填充储存容器的过程中,两个原因与容器中的温度升高相关。这些是由于气体的压缩产生的热和由于放热吸附释放的热。产生的热的量直接取决于吸附的气体的量。吸附剂介质吸附的气体越多,释放的热量就越多。并且随着固体上气体的吸附量的增加,被定义为每单位时间吸附的气体量的吸附速率降低。

[0006] 反过来,解吸附是吸热过程,当从储存容器中取得气体时,必须提供热。因此,当使用具有吸附剂介质的储存容器时,热管理非常重要。

[0007] 由于其大的表面积,特别地,金属有机骨架材料(MOF)对于在气体储存中的应用是有意义的。有利地,将粉状材料加工成致密的成形体。这些可以更方便,特别是以更安全的

方式处理。成形体允许更好地利用装置或容器中可用的体积并减少压降。成形体成功使用的前提条件首先是具有高吸附能力、足够的热稳定性和机械稳定性以及高耐磨性。

[0008] US 2009/0229555 A1公开了一种用于吸收气体的储存系统，其包括在储存罐中的多个压块(briquette)单元。每个压块可以包括与压缩气体吸收颗粒物质相关的衬垫或开放容器。该储存系统设置用于供应或去除热的机构。热传递机构包括用于输送气体和/或流体的通道。这些通道可以通过压块单元。

[0009] US 8,100,151 B2描述了以预定长度的多边形或曲线形状提供的气体吸收介质。另外，提供了一种吸热剂介质，其允许在填充期间从吸收剂到罐的外部的改善的热传递。沿着燃料罐的径向或纵向轴线安装六角形管。其中具有气体吸附剂介质的管与相邻空间(例如，也是类似形状的管)以预定的相互关系安装，其中所述相邻空间是开放的或填充有吸热剂介质。设置开放空间以允许在由蜂窝组件占据的罐的整个内部体积内的气体循环。中央换热器显示在罐内部。吸附剂和间隔管的组件可以形成多个盘，所述间隔管是开放的或填充有吸热剂介质。

[0010] Peng等人，Journal of the American Chemical Society (2013), 135 (32), 11887至11894页，公开了金属有机骨架材料，其被压缩成晶片形状以增加堆积密度。

[0011] 从现有技术中已知的储存容器和成形体没有针对储存容器内部的最大储存容量和有效的热传递充分优化。在解决热传递的情况下，储存容器的内部体积的大部分被另外的设备占据，例如热交换器，这导致额外的重量和能量消耗以及更高的构建成本。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种储存容器和成形体，其能够实现最大的储存容量，合理的热传递性能，因此能够实现有效的填充过程。此外，应该减小成形体和储存容器的生产以及成形体在储存容器中的组装所需的工作量。

[0013] 该目的是通过包括多孔固体的成形体的储存容器实现的，其中所述储存容器包括壁，该壁具有包括至少一个入口的区段，其中所述储存容器具有中心轴线，并且所述中心轴线是储存容器的纵向轴线和/或该中心轴线垂直于所述至少一个入口的横截面，其中所述成形体占据所述储存容器的内部体积的至少85%，优选地至少90%，更优选地至少93%和最优选地至少95%，并且所述成形体包括在参考储存容器的中心轴线定义的轴向方向上的开孔，其中所述开孔从成形体的第一端延伸到成形体的相对的第二端，并且其中所述储存容器恰好包括一体形成的一个成形体。

[0014] 借助本发明，储存容器的内部体积被最大限度地用于设置多孔固体，以便储存最大量的气体，但是在储存容器中仍然可以有所需的气体流动。成形体的生产和设置被简化。

[0015] 成形体的尺寸对应于储存容器的尺寸。成形体被开孔完全贯穿，所述开孔优选地位于储存容器的所述至少一个入口的延长范围(prolongation)中。因此，进入储存容器并到达成形体的气体可以进一步从成形体的第一端引入储存容器和成形体，到达成形体的相对的第二端。

[0016] 成形体，也可以称为整料(monolith)，是由多孔固体一体制成的。成形体的形式仅由多孔固体构成，优选地在储存容器中不需要另外的容器、壳体、外罩或封套来收集多孔材料。通常，将粉状形式的多孔固体压制成成形体的形式。

[0017] 在本发明的上下文中,储存容器的内部体积是指由储存容器的壁包围的体积。当由成形体占据的内部体积的比例较高时,可以在储存容器中设置更多的多孔固体用于吸附气体。

[0018] 设置根据本发明的储存容器来储存气体,其优选地用作燃料。气体通过所述至少一个入口送入储存容器中。在填充过程中,储存容器内的气体被压缩并吸收到多孔固体上或多孔固体中。压缩和吸附产生热,因此气体、储存容器和成形体升温。储存容器内的温度分布取决于成形体中和成形体周围的流动条件和热传递条件。

[0019] 在一个优选的实施方案中,成形体包括在轴向方向上的中空通道,并且每个中空通道的横截面区域/面积小于所述开口的横截面区域/面积。中空通道的内径优选地在0.5mm至3mm的范围内。优选地,为了在填充过程期间有合理的压降,所有中空通道的横截面区域/面积的总和比所述至少一个入口的横截面区域/面积小或大的幅度低于20%,更优选地低于10%和最优选地低于5%。相邻中空通道的横截面区域的两个外周之间的最短距离小于2cm,更优选地在0.8cm至1.2cm的范围内,最优选为1cm。中空通道可以在成形体上以彼此相等的距离均匀分布。通常,每个图案都是可能的,例如同心圆。

[0020] 借助中空通道,可以在储存容器中实现更均匀的流动条件分布和热传递以及温度。

[0021] 根据可用的安装空间和储存容器中的最大允许压力,不同的横截面适用于储存容器,例如圆形、椭圆形或矩形。不规则形状的横截面也是可能的,例如,当容器被装配到车体的中空空间时。对于在约100巴以上的高压,圆形和椭圆形截面是特别适合的。储存容器尺寸根据应用而有所不同。对于卡车中的罐,储存容器的直径通常为约50cm,对于汽车中的罐,储存容器的直径为约20cm。在汽车中,设置20L至40L的填充体积,而在卡车中可以发现体积为500L至3000L的罐。通常,所述至少一个入口的直径是容器直径的五分之一至十分之一。优选地,入口直径小于50cm,储存容器口部的直径通常具有通常在车辆的罐中采用的标准尺寸。

[0022] 成形体具有最短延伸长度和最长延伸长度,其中最短延伸长度小于最长延伸长度。在一个优选的实施方案中,成形体的最短延伸长度在10cm至100cm的范围内,并且成形体的最长延伸长度在20cm至300cm的范围内。在一个进一步优选的实施方案中,例如在适用于汽车的实施方案中,成形体的最长延伸范围在20cm至120cm的范围内,更优选地在70cm至90cm的范围内,并且成形体的最短延伸长度在10cm至60cm的范围内,更优选地在30cm至50cm的范围内。在另一个进一步优选的实施方案中,例如在适用于卡车的实施方案中,成形体的最长延伸范围在100cm至300cm的范围内,更优选地在150cm至200cm的范围内,并且成形体的最短延伸长度在30cm至100cm的范围内,更优选地在40cm至60cm的范围内。

[0023] 在一个进一步优选的实施方案中,所述储存容器具有圆柱形形状,并且成形体也具有圆柱形形状。优选地,在横截面视图中,储存容器的外周形状对应于成形体的外周形状。

[0024] 优选地,储存容器是用于在最高达500巴的范围内,优选地在1巴至400巴的范围内,最优选地在1巴至250巴的范围内的压力下储存气体的压力容器。对于一些应用,最优选的是1巴至100巴的范围。

[0025] 在一个进一步优选的实施方案中,储存容器包括至少一个出口,并且所述至少一

一个入口和所述至少一个出口都设置在储存容器的壁的相同区段中。因此，所述至少一个入口和所述至少一个出口可以位于相同的位置并组合在一个结构部件或适配器中。所述至少一个入口和所述至少一个出口的近距离设置对于在填充期间建立流通状态是特别有利的，这在WO2014/057416中进一步描述。对于填充期间的流通状态，在填充期间在储存罐的内部建立流通，并且在填充期间经由气体出口离开储存容器的气体流超过0kg/h，优选为50kg/h，更优选为100kg/h。

[0026] 储存容器，特别是储存容器的壁，可以由任何材料制成，例如金属、钢、织物、纤维、塑料或复合材料。纤维复合材料和钢是优选的。储存容器的壁可以被配置为包括用于热传递的热交换器介质的双层壁。

[0027] 优选地，在填充期间，对于300kg/h的气体质量流量，成形体中的开孔的直径在5mm至7mm的范围内，例如6mm。优选的直径随着质量流量的平方根变化。优选地，开孔的最长直径在储存容器的径向横截面的最长直径的0.2%至20%的范围内。在一个进一步优选的实施方案中，成形体中的开孔被设置在关于储存容器的中央，和/或设置成与所述至少一个入口成直线。

[0028] 在一个实施方案中，成形体在径向方向上的外部尺寸对应于储存容器的壁的尺寸，并且成形体的外周与储存容器的壁紧密接触。

[0029] 在一个优选的实施方案中，没有成形体的第一空隙空间被设置在储存容器的壁与成形体的面朝轴向方向并且背朝所述至少一个入口的端面之间，并且其中所述第一空隙空间占储存容器的内部体积高达15%。

[0030] 在第一空隙空间中，进入的气体可以在被引导通过开孔后被收集。在储存容器还包括在填充期间也开放的出口的情况下，一部分气体可以从第一空隙空间向后通过成形体的孔或通过中空通道朝向出口流动。

[0031] 在一个进一步优选的实施方案中，至少一个第一间隔件被设置在成形体的端面附近或被设置在成形体的端面上。在后一种情况下，所述至少一个第一间隔件优选地设置在储存容器的内壁上。在该实施方案中，面向储存容器内部的壁不是平坦的，而是设置与成形体接触并保持成形体的多个凸部。

[0032] 在一个进一步优选的实施方案中，设置了至少三个第一间隔件，更优选地设置了四个第一间隔件。设置越多的第一间隔件，就可以越好地避免成形体朝向储存容器的壁倾斜。

[0033] 可以通过所述至少一个第一间隔件的高度来调整成形体的端面与储存容器的壁之间的距离，所述至少一个第一间隔件的高度优选在0.1cm至2cm的范围内，更优选在0.3cm至1cm的范围内。

[0034] 在一个进一步优选的实施方案中，没有成形体的第二空隙空间被设置在储存容器的壁与成形体的外周表面之间，其中所述外周表面朝向参考中心轴线定义的径向方向，并且其中所述第二空隙空间占储存容器的内部体积高达10%。

[0035] 在第一空隙空间内，同样在第二空隙空间内，气体可以流动而不受明显妨碍。因此，储存容器中的热传递得到改善。这对于从储存容器的中心到储存容器的壁的热传递特别重要，在这种情况下，热可以更容易地从环境传递或传递到环境中，例如借助双层夹套。

[0036] 在一个进一步优选的实施方案中，至少一个第二间隔件被设置在成形体的外周表

面附近或被设置在成形体的外周表面上。优选地，成形体包括至少三个第二间隔件，更优选地四个第二间隔件，以便在成形体和储存容器的壁之间产生具有恒定宽度的狭槽。所述至少一个第二间隔件仅设置在外周表面的几个点上，并且不覆盖成形体的完整外周，以确保在成形体和壁之间设置狭槽。气体可以通过这种狭槽流动而没有特别的流动阻力。在根据 WO 2014/057416 的填充过程中，第二间隔件的存在是特别有利的。特别地，当应用具有建立的流通的填充过程时，气流可以从储存容器的所述至少一个入口流动通过狭槽到达储存容器的封闭端，并且进一步从封闭端流到所述至少一个出口。在本发明的范围内，封闭端可以相对于储存容器的其余部分位于侧面或底部，因为储存容器可以水平或垂直地安装。优选水平位置。

[0037] 作为至少一个第二间隔件的替代，成形体的外周可以具有不规则形状，由于该不规则的形状，成形体的外周表面与壁之间的接触面积和狭槽被替代。

[0038] 在本发明的范围内，术语“间隔件”一方面涵盖了另外附接至成形体或附接至储存容器的壁的部件，所述部件由除了成形体或储存容器的壁以外的材料制成。另一方面，涵盖了成形体的凸部或储存容器的壁的凸部。在后一种情况下，间隔件分别由与成形体或储存容器的壁相同的材料制成，并且它们分别与成形体或储存容器的壁连续地一体形成。间隔件可以与压制成形体的同时在一个工艺步骤中形成。在一个优选的实施方案中，所述至少一个第一间隔件和/或所述至少一个第二间隔件与成形体一体形成。

[0039] 在一个进一步优选的实施方案中，多孔固体选自活性炭、沸石、活性氧化铝、硅胶、开孔聚合物泡沫、金属氢化物、金属有机骨架 (MOF) 及其组合。

[0040] 金属有机骨架通常包含至少双齿有机化合物，其与金属组分配位并与该金属组分一起形成金属有机骨架的骨架。像这样的金属有机骨架材料描述于例如 US 5,648,508, EP-A-0 709 253, M.O' Keeffe 等人, J. Sol. State Chem., 152 (2000), 第3-20页, H. Li 等人, Nature 402 (1999), 第276页, M. Eddaoudi 等人, Topics in Catalysis 9 (1999), 第105-111页, B. Chen 等人, Science 291 (2001), 第1021-1023页。

[0041] 根据本发明的骨架中的金属组分优选地选自元素周期表的 Ia 族、IIa 族、IIIA 族、IVa 至 VIIIA 族和 Ib 至 VIb 族。特别优选的是 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ln、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ro、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb 和 Bi，其中 Ln 表示镧系元素。

[0042] 镧系元素为 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、En、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb。

[0043] 关于这些元素的离子，可以特别提及 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ln^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{2+} 、 Nb^{3+} 、 Ta^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 W^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Re^{3+} 、 Re^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{3+} 、 Os^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Rh^{2+} 、 Rh^{+} 、 Ir^{2+} 、 Ir^{+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{+} 、 Pd^{2+} 、 Pd^{+} 、 Pt^{2+} 、 Pt^{+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Ag^{+} 、 Au^{+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Si^{4+} 、 Si^{2+} 、 Ge^{4+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{4+} 、 Pb^{2+} 、 As^{5+} 、 As^{3+} 、 As^{+} 、 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^{+} 、 Bi^{5+} 、 Bi^{3+} 和 Bi^{+} 。

[0044] 非常特别优选的是 Mg、Ca、Al、Y、Sc、Zr、Ti、V、Cr、Mo、Fe、Co、Cu、Ni、Zn、Ln。更优选的是 Mg、Zr、Ni、Al、Mo、Y、Sc、Mg、Fe、Cu 和 Zn。特别地，Mg、Fe、Zr、Sc、Al、Cu 和 Zn 是优选的。在这里要非常特别提及 Mg、Zr、Al、Cu 和 Zn。

[0045] 术语“至少双齿有机化合物”是指包含至少一个官能团的有机化合物，所述官能团能够与给定的金属离子形成至少两个配位键和/或与两个或多个，优选两个金属原子中的

每个形成一个配位键。

[0046] 对于通过其形成上述配位键的官能团,以举例的方式特别提及以下官能团: $-CO_2H$ 、 $-CS_2H$ 、 $-NO_2$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-Si(OH)_3$ 、 $-Ge(OH)_3$ 、 $-Sn(OH)_3$ 、 $-Si(SH)_4$ 、 $-Ge(SH)_4$ 、 $-Sn(SH)_3$ 、 $-PO_3H$ 、 $-AsO_3H$ 、 $-AsO_4H$ 、 $-P(SH)_3$ 、 $-As(SH)_3$ 、 $-CH(RSH)_2$ 、 $-C(RSH)_3$ 、 $-CH(RNH_2)_2$ 、 $-C(RNH_2)_3$ 、 $-CH(ROH)_2$ 、 $-C(ROH)_3$ 、 $-CH(RCN)_2$ 、 $-C(RCN)_3$,其中R为例如,优选地具有1、2、3、4或5个碳原子的亚烷基,例如亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚异丁基、亚叔丁基或亚正戊基,或包含1或2个芳族环,例如2个C₆环的芳基,其可以任选地稠合并且可以彼此独立地适宜地在每种情况下被至少一个取代基取代,和/或可以彼此独立地在每种情况下包含至少一个杂原子,如N、O和/或S。在同样优选的实施方案中,可以提及其中上述基团R不存在的官能团。在这方面,可以特别提及 $-CH(SH)_2$ 、 $-C(SH)_3$ 、 $-CH(NH_2)_2$ 、 $-C(NH_2)_3$ 、 $-CH(OH)_2$ 、 $-C(OH)_3$ 、 $-CH(CN)_2$ 或 $-C(CN)_3$ 。

[0047] 然而,官能团也可以是杂环的杂原子。特别地,此处可以提及氮原子。

[0048] 至少两个官能团原则上可以与任何适合的有机化合物结合,只要确保带有这些官能团的有机化合物能够形成配位键并产生骨架。

[0049] 包含至少两个官能团的有机化合物优选衍生自饱和或不饱和脂族化合物或芳族化合物或脂族和芳族化合物二者。

[0050] 脂族化合物或脂族和芳族化合物二者的脂族部分可以是直链的和/或支链的和/或环状的,每个化合物也可以有多个环。脂族化合物或脂族和芳族化合物二者的脂族部分更优选地包含1至15,更优选地1至14,更优选地1至13,更优选地1至12,更优选地1至11和特别优选地1至10个碳原子,例如1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个碳原子。本文特别优选的是甲烷、金刚烷、乙炔、乙烯或丁二烯。

[0051] 芳族化合物或芳族和脂族化合物二者的芳族部分可以具有一个或多个环,例如两个、三个、四个或五个环,其中各环能够彼此分离地存在和/或至少两个环能够以稠合形式存在。芳族化合物或脂族和芳族化合物二者的芳族部分特别优选地具有一个、两个或三个环,其中一个或两个环是特别优选的。此外,所述化合物的每个环可以独立地包含至少一个杂原子,例如N、O、S、B、P、Si、Al,优选N、O和/或S。芳族化合物或芳族和脂族化合物二者的芳族部分更优选包含一个或两个C₆环,其中两个彼此分离地存在或以稠合形式存在。特别地,可以提及苯、萘和/或联苯和/或吡啶和/或噻吩作为芳族化合物。

[0052] 所述至少双齿有机化合物更优选为具有1至18个,优选地1至10个和特别地6个碳原子,且另外仅具有2、3或4个羧基作为官能团的脂族或芳族无环或环状烃。

[0053] 所述至少一种至少双齿有机化合物优选衍生自二羧酸、三羧酸或四羧酸。

[0054] 例如,至少双齿有机化合物衍生自二羧酸,如草酸、琥珀酸、酒石酸、1,4-丁烷二羧酸、1,4-丁烯二羧酸、4-氧代吡喃-2,6-二羧酸、1,6-己烷二羧酸、癸烷二羧酸、1,8-十七烷二羧酸、1,9-十七烷二羧酸、十七烷二羧酸、乙炔二羧酸、1,2-苯二羧酸、1,3-苯二羧酸、2,3-吡啶二羧酸、吡啶-2,3-二羧酸、1,3-丁二烯-1,4-二羧酸、1,4-苯二羧酸、对苯二羧酸、咪唑-2,4-二羧酸、2-甲基喹啉-3,4-二羧酸、喹啉-2,4-二羧酸、喹喔啉-2,3-二羧酸、6-氯喹喔啉-2,3-二羧酸、4,4'-二氨基苯基甲烷-3,3'-二羧酸、喹啉-3,4-二羧酸、7-氯-4-羟基喹啉-2,8-二羧酸、二亚胺二羧酸、吡啶-2,6-二羧酸、2-甲基咪唑-4,5-二羧酸、噻吩-3,4-二羧酸、2-异丙基咪唑-4,5-二羧酸、四氢吡喃-4,4-二羧酸、二萘嵌苯-3,9-二羧酸、二萘嵌苯

二羧酸、Pluriol E 200-二羧酸、3,6-二氧杂辛烷二羧酸、3,5-环己二烯-1,2-二羧酸、辛烷二羧酸、戊烷-3,3-二羧酸、4,4'-二氨基-1,1'-联苯-3,3'-二羧酸、4,4'-二氨基联苯-3,3'-二羧酸、联苯胺-3,3'-二羧酸、1,4-双(苯基氨基)苯-2,5-二羧酸、1,1'-联萘二羧酸、7-氯-8-甲基喹啉-2,3-二羧酸、1-苯胺基蒽醌-2,4'-二羧酸、聚四氢呋喃250-二羧酸、1,4-双(羧甲基)哌嗪-2,3-二羧酸、7-氯喹啉-3,8-二羧酸、1-(4-羧基)苯基-3-(4-氯)苯基吡唑啉-4,5-二羧酸、1,4,5,6,7,7-六氯-5-降冰片烯-2,3-二羧酸、苯基茚满二羧酸、1,3-二苄基-2-氧代咪唑烷-4,5-二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、萘-1,8-二羧酸、2-苯甲酰苯-1,3-二羧酸、1,3-二苄基-2-氧代咪唑烷-4,5-顺式二羧酸、2,2'-联喹啉-4,4¹-二羧酸、吡啶-3,4-二羧酸、3,6,9-三氧杂十一烷二羧酸、羟基二苯甲酮二羧酸、Pluriol E 300-二羧酸、Pluriol E 400-二羧酸、Pluriol E 600-二羧酸、吡唑-3,4-二羧酸酸、2,3-吡嗪二羧酸、5,6-二甲基-2,3-吡嗪二羧酸、4,4'-二氨基(二苯基醚)二亚胺二羧酸、4,4'-二氨基二苯基甲烷二亚胺二羧酸、4,4'-二氨基(二苯基砜)二亚胺二羧酸、1,4-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、1,3-金刚烷二羧酸、1,8-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸、8-甲氧基-2,3-萘二羧酸、8-硝基-2,3-萘二羧酸、8-磺基-2,3-萘二羧酸、蒽-2,3-二羧酸、2',3'-二苯基-对三联苯-4,4"-二羧酸、(二苯基醚)-4,4'-二羧酸、咪唑-4,5-二羧酸、4(1H)-氧代硫色烯-2,8-二羧酸、5-叔丁基-1,3-苯二羧酸、7,8-喹啉二羧酸、4,5-咪唑二羧酸、4-环己烯-1,2-二羧酸、三十六烷二羧酸、十四烷二羧酸、1,7-庚烷二羧酸、5-羟基-1,3-苯二羧酸、2,5-二羟基-1,4-二羧酸、吡嗪-2,3-二羧酸、呋喃-2,5-二羧酸、1-壬烯-6,9-二羧酸、二十烯二羧酸、4,4'-二羟基二苯基甲烷-3,3'-二羧酸、1-氨基-4-甲基-9,10-二氧代-9,10-二氢蒽-2,3-二羧酸、2,5-吡啶二羧酸、环己烯-2,3-二羧酸、2,9-二氯荧红环(fluorubin)-4,11-二羧酸、7-氯-3-甲基喹啉-6,8-二羧酸、2,4-二氯苯甲酮-2',5'-二羧酸、1,3-苯二羧酸、2,6-吡啶二羧酸、1-甲基吡咯-3,4-二羧酸、1-苄基-1H-吡咯-3,4-二羧酸、蒽醌-1,5-二羧酸、3,5-吡唑二羧酸、2-硝基苯-1,4-二羧酸、庚烷-1,7-二羧酸、环丁烷-1,1-二羧酸、1,14-十四烷二羧酸、5,6-脱氢降冰片烷-2,3-二羧酸、5-乙基-2,3-吡啶二羧酸或樟脑二羧酸。

[0055] 此外，所述至少双齿有机化合物更优选地为以上借助实例提及的二羧酸之一。

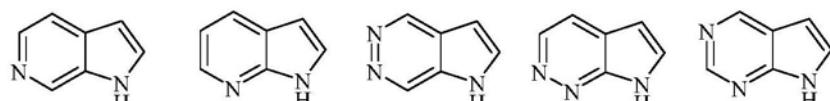
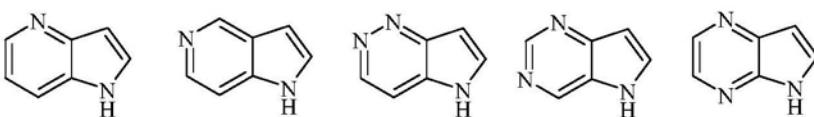
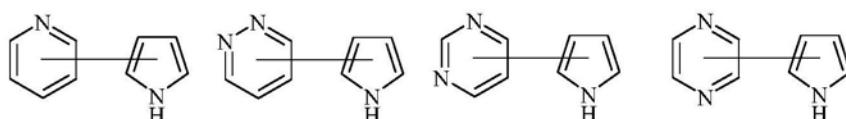
[0056] 所述至少双齿有机化合物可以例如衍生自三羧酸，如2-羟基-1,2,3-丙烷三羧酸、7-氯-2,3,8-喹啉三羧酸、1,2,3-、1,2,4-苯三羧酸、1,2,4-丁烷三羧酸、2-膦酰基-1,2,4-丁烷三羧酸、1,3,5-苯三羧酸、1-羟基-1,2,3-丙烷三羧酸、4,5-二氢-4,5-二氧代-1H-吡咯并[2,3-F]喹啉-2,7,9-三羧酸、5-乙酰基-3-氨基-6-甲基苯-1,2,4-三羧酸、3-氨基-5-苯甲酰基-6-甲基苯-1,2,4-三羧酸、1,2,3-丙烷三羧酸或金精三羧酸。

[0057] 此外，所述至少双齿有机化合物更优选地为以上借助实例提及的三羧酸之一。

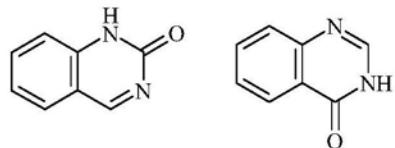
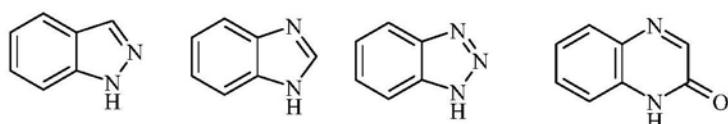
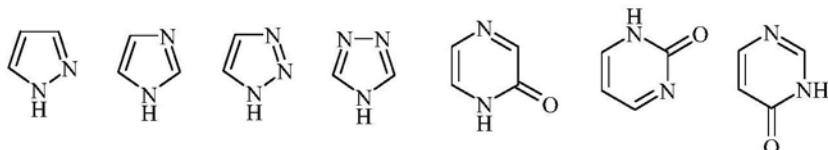
[0058] 来自四羧酸的所述至少双齿有机化合物的实例是1,1-二氧化二萘嵌苯并[1,12-BCD]噻吩-3,4,9,10-四羧酸、二萘嵌苯四羧酸如二萘嵌苯-3,4,9,10-四羧酸或(二萘嵌苯-1,12-砜)-3,4,9,10-四羧酸、丁烷四羧酸如1,2,3,4-丁烷四羧酸或内消旋-1,2,3,4-丁烷四羧酸、癸烷-2,4,6,8-四羧酸、1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八烷-2,3,11,12-四羧酸、1,2,4,5-苯四羧酸、1,2,11,12-十二烷四羧酸、1,2,5,6-己烷四羧酸、1,2,7,8-辛烷-四羧酸、1,4,5,8-萘四羧酸、1,2,9,10-癸烷四羧酸、二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、四氢呋喃四羧酸或环戊烷四羧酸如环戊烷-1,2,3,4-四羧酸。

[0059] 此外，所述至少双齿有机化合物更优选地为以上借助实例提及的四羧酸之一。

[0060] 优选的杂环如其中通过环杂原子形成配位键的至少双齿有机化合物是以下取代或未取代的环系统：



[0061]



[0062] 非常特别优选可选地使用至少单取代的芳族二羧酸、三羧酸或四羧酸，其可以具有一个、两个、三个、四个或更多个环，其中每个环能够包含至少一个杂原子，并且两个或更多个环能够包含相同或不同的杂原子。例如，优选的是单环二羧酸、单环三羧酸、单环四羧酸、双环二羧酸、双环三羧酸、双环四羧酸、三环二羧酸、三环三羧酸、三环四羧酸、四环二羧酸、四环三羧酸和/或四环四羧酸。适合的杂原子为例如，N、O、S、B、P和优选的杂原子为N、S和/或O。本文的适合的取代基尤其是-OH、硝基、氨基或烷基或烷氧基。

[0063] 特别优选的至少双齿有机化合物是咪唑类，如2-甲基咪唑酸，乙炔二羧酸(ADC)，樟脑二羧酸，富马酸，琥珀酸，苯二羧酸，如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸(BDC)、氨基对苯二甲酸，三亚乙基二胺(TEDA)，甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)，萘二羧酸(NDC)，联苯二羧酸如4,4'-联苯二羧酸(BPDC)，吡嗪二羧酸，如2,5-吡嗪二羧酸，联吡啶二羧酸，如2,2'-联吡啶二羧酸，如2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸，苯三羧酸，如1,2,3-,1,2,4-苯三羧酸或1,3,5-苯三羧酸(BTC)，苯四羧酸，金刚烷四羧酸(ATC)，金刚烷二苯甲酸(ADB)，苯三苯甲酸(BTB)，甲烷四苯甲酸(MTB)，金刚烷四苯甲酸或二羟基对苯二甲酸，如2,5-二羟基对苯二甲酸(DHBDC)，四氢茈-2,7-二羧酸(HPDC)，联苯四羧酸(BPTC)，1,3-双(4-吡啶基)丙烷(BPP)。

[0064] 非常特别优选的尤其是2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、1,2,3-苯三羧酸、1,2,4-苯三羧酸、1,3,5-苯三羧酸、1,2,4,5-苯四羧酸、氨基BDC、富马酸、联苯二羧酸、1,5-和2,6-萘二

羧酸、叔丁基间苯二甲酸、二羟基苯甲酸、BTB、HPDC、BPTC、BPP、富马酸。

[0065] 除了这些至少双齿有机化合物之外,金属有机骨架还可以包含一种或多种单齿配体和/或一种或多种不衍生自二羧酸、三羧酸或四羧酸的至少二齿配体。

[0066] 出于本发明的目的,术语“衍生”是指至少一种至少双齿有机化合物以部分或全部去质子化的形式存在。此外,术语“衍生”是指至少一种至少二齿有机化合物可以具有另外的取代基。因此,二羧酸或多元羧酸不仅可以具有羧酸官能团,而且可以具有一个或多个独立的取代基,例如氨基、羟基、甲氧基、卤素或甲基。优选不存在另外的取代基。出于本发明的目的,术语“衍生”也意味着羧酸官能团可以硫类似物存在。硫类似物是-C(=O)SH及其互变异构体和-C(S)SH。

[0067] 甚至更优选地,所述至少一种至少双齿有机化合物选自富马酸(FUM)、对苯二甲酸(BDC)、苯三羧酸(BTC,也称为均苯三甲酸)、2-甲基咪唑和苯三苯甲酸(BTB)和/或所述至少一种金属离子是选自Mg、Zr、Zn、Cu和Al(更优选Zn、Cu和Al)的离子。

[0068] 组合两个选项的术语“和/或”意味着第一个选项或第二个选项,或者第一个和第二个选项二者。

[0069] 适合的金属有机骨架材料的实例是铜-1,3,5-BTC、富马酸铝、苯三苯甲酸锌和2-甲基咪唑酸锌。

[0070] 金属有机骨架的孔径可以通过选择适合的有机配体和/或双齿化合物(也称为接头)来调节。一般地,接头越大,孔径越大。在不存在主体和在至少200°C的温度下仍由金属有机骨架支撑的任何孔径是可以想到的。优选孔径范围为0.2nm至30nm,特别优选的孔径范围为0.3nm至3nm。

[0071] 金属有机骨架包括孔,特别是微孔或介孔。微孔被定义为直径为2nm或更小的孔,并且介孔由2至50nm范围内的直径定义(Pure&Appl.Chem.57(1985)603-619)。可以通过吸附测量来检查微孔和/或介孔的存在,所述测量根据DIN 66134:1998-2,在77开尔文下测定金属有机骨架对氮的吸收能力。

[0072] WO-A 2003/102000概括地描述了金属有机骨架粉末转化成成形体,如具有2至100N的耐压性的颗粒。在一个实例中,具有10N的耐压性的颗粒通过偏心压机制成。

[0073] 为了形成成形体,存在几种途径,其中包括将单独或与粘合剂和/或其它组分组合的粉状材料成形(mold)为成形体,例如通过造粒成型。在本发明的上下文中,术语“成形”是指本领域专家已知的任何方法,借助所述方法可以使多孔材料,即任何粉末、粉末状物质、微晶阵列等形成在其预期用途的条件下稳定的成形体。

[0074] 虽然成形为成形体的步骤是强制性的,但是以下步骤是可选的。可以在成形之前进行混合步骤。成形之前可以是例如通过添加溶剂、粘合剂或其它另外的物质来制备含有多孔材料的糊状物质或流体的步骤。成形之后可以进行精加工,特别是干燥步骤。

[0075] 成形(molding)、成型(shaping)或形成(forming)的步骤可以通过本领域技术人员已知的任何实现粉末、悬浮液或糊状物质聚结的方法实现。这样的方法描述于例如,Ullmann's **Enzylopädie der Technischen Chemie**,第4版,第2卷,第313页,1972,其相应内容以引用方式并入本申请。

[0076] 通常,可以看出以下主要途径:压块或压片,即在具有或不具有粘合剂和/或其它添加剂的情况下机械压制粉末状材料;造粒(制粒),即通过旋转运动将湿粉末材料压实;和

烧结，即对待压实的材料进行热处理。由于有机材料的温度稳定性有限，后者对于根据本发明的材料是有限的。

[0077] 具体地，根据本发明的成形步骤优选通过使用选自以下组的至少一种方法进行：通过活塞压缩压块，通过辊压压块，无粘合剂压块，粘合剂压块，制粒，配混，熔融，挤出，共挤出，旋压，沉积，发泡，喷雾干燥，涂布，造粒，特别是喷雾造粒或根据塑料加工领域已知的任何方法造粒，或至少两种以上方法的任意组合。特别优选压块和/或制粒。

[0078] 包含多孔材料的混合物可以在混合器中制备，例如强力混合器、转盘、球形造粒机(marumerizer)和本领域技术人员已知的任何其它设备。优选的混合器选自强力混合器、转盘、球形成形机(ball former)和球形造粒机。

[0079] 可以在升高的温度下，例如在室温至300°C的范围内，和/或在超大气压下，例如在大气压至几百巴的范围内，和/或在保护性气氛中，例如在至少一种惰性气体、氮气、相对湿度优选小于45%的干燥空气或其两种或更多种的混合物的存在下进行成形。成形体可以例如在外心压机中成形。压实力优选为1kN至3000kN，更优选为1kN至300kN，最优选为10kN至150kN。对于较高的力，成形体的渗透性不必要地减小，并且对于较小的力，不能获得稳定的成形体。成形体越小，可以选择的施加的力越高。

[0080] 优选地，以100巴至1000巴，更优选地400巴至600巴的压制压力制备成形体。应用的压机可以包括用于压实的上冲头，或者可以用上冲头和下冲头从两侧压实。此外，可以在真空下进行压制以避免损坏多孔固体。

[0081] 成形步骤可以在粘合剂、润滑剂和/或稳定待聚结的材料的其它另外的物质的存在下进行。对于至少一种可选的粘合剂，可以使用专业人员已知的用于促进一起待成形的颗粒之间的粘附的任何材料。可以将粘合剂、有机粘度增强化合物和/或用于将材料转化成糊料的液体加入粉状材料中，随后将混合物压实。

[0082] 适合的粘合剂、润滑剂或添加剂为例如氧化铝或例如WO 94/29408中描述的包含氧化铝的粘合剂，例如EP 0 592 050 A1中描述的二氧化硅，例如WO 94/13584中描述的二氧化硅和氧化铝的混合物，例如JP 03-037156A中所述的粘土矿物，例如蒙脱土、高岭土、膨润土、埃洛石(hallosite)、地开石、珍珠岩和蠕陶土，例如在EP 0 102 544 B1中所述的烷氧基硅烷，例如四烷氧基硅烷，如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷，或例如三烷氧基硅烷，如三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三丙氧基硅烷，三丁氧基硅烷，烷氧基钛酸酯，例如四烷氧基钛酸酯，如四甲氧基钛酸酯、四乙氧基钛酸酯、四丙氧基钛酸酯、三丁氧基钛酸酯，或例如三烷氧基钛酸酯，如三甲氧基钛酸酯、三乙氧基钛酸酯、三丙氧基钛酸酯、三丁氧基钛酸酯，烷氧基锆酸酯，例如四烷氧基锆酸酯，如四甲氧基锆酸酯、四乙氧基锆酸酯、四丙氧基锆酸酯、四丁氧基锆酸酯，或例如三烷氧基锆酸酯，如三甲氧基锆酸酯、三乙氧基锆酸酯、三丙氧基锆酸酯、三丁氧基锆酸酯，二氧化硅溶胶，两亲物质，铜，石墨，抗坏血酸棕榈酸酯，膨胀天然石墨(ENG)，碳化硅，多糖，脂肪酸，脂环基硅树脂，其中金属有机骨架具有层组成的金属有机骨架材料，或其混合物。

[0083] 适合的粘合剂例如可以商品名如**Pural®SB**(氧化铝)、**Ludox®AS 40**(胶体二氧化硅)或**Silres®MSE100**(含有甲基和甲氧基的聚硅氧烷)商购获得。

[0084] 优选的粘合剂、润滑剂或添加剂是石墨，硬脂酸，硬脂酸镁，铜片，碳化硅，膨胀天然石墨(ENG)，抗坏血酸棕榈酸酯，多糖，例如可以作为Zusoplast PS1商购的多糖，氧化铝，

例如可以作为Pural SB商购的氧化铝,或其混合物。

[0085] 在一个优选的实施方案中,成形体包含至少1重量%的粘合剂和/或润滑剂,其选自无机氧化物、粘土、混凝土和石墨。优选地,成形体包含低于10重量%的粘合剂和/或润滑剂,并且最优选地,成形体包含1.5重量%至5重量%的粘合剂和/或润滑剂,最优选地2.5重量%至3.5重量%。供选择地,不使用粘合剂或润滑剂。

[0086] 可以使用的另外的添加剂尤其是胺或胺衍生物,例如四烷基铵化合物或氨基醇和含碳酸根的化合物,例如,碳酸钙。这样的另外的添加剂描述于例如EP 0 389 041 A1、EP 0 200 260 A1或WO 95/19222中。此外,可以加入造孔剂如有机聚合物,优选甲基纤维素、聚环氧乙烷或其混合物。优选地,成形体包含1重量%至50重量%的另外的添加剂,更优选3重量%至20重量%。或者,不使用另外的添加剂。

[0087] 在一个进一步优选的实施方案中,储存在储存容器中的气体选自天然气、页岩气、城市燃气、甲烷、乙烷、氢、丙烷、丙烯、乙烯、二氧化碳及其组合。在特别优选的实施方案中,储存气体包含大于70体积%的乙烷和/或氢。

[0088] 可通过多孔固体储存的另外的气体是乙炔、氮氧化物、氧、硫氧化物、卤素、卤代烃、NF₃、SF₆、氨、硫化氢、氯、甲醛、惰性气体,特别是氦、氖、氩、氪和氙。

[0089] 出于本发明的目的,为了简单起见使用术语“气体”,但同样包括气体混合物。气体还可以包含少量的液体。

[0090] 在一个优选的实施方案中,将储存容器安装在车辆上。术语“车辆”包括但不限于汽车、卡车、船舶、飞机、摩托车、三轮车等。

[0091] 本发明还涉及一种用于根据本发明的储存容器中的成形体。成形体是多孔固体,成形体包括开孔,所述开孔从成形体的第一端延伸到成形体的相对的第二端,其中成形体是一体形成的(呈一体件形式)并且成形体的最短延伸长度在10cm至100cm的范围内,并且成形体的最长延伸长度在20cm至300cm的范围内。此外,本发明涉及成形体用于储存气体的用途。用于储存气体的方法可以包括以下步骤:将气体送入储存容器并使气体与根据本发明的成形体接触,随后由成形体吸收或吸附气体。

[0092] 通常,例如在WO-A 2005/003622、WO-A 2003/064030、WO-A 2005/049484、WO-A 2006/089908和DE-A 10 2005 012 087中更详细地描述了用于借助成形体进行气体储存的方法。

附图说明

[0093] 在附图中更详细地描述本发明,其中:

[0094] 图1显示了根据本发明的具有成形体的储存容器;

[0095] 图2显示了根据本发明的成形体的横截面视图;和

[0096] 图3显示了根据本发明的储存容器的纵向剖视图。

具体实施方式

[0097] 图1显示了根据本发明的储存容器1,在储存容器中设置有成形体3。储存容器1和成形体3均为圆柱形形状。储存容器1的内部体积13的至少85%被成形体3覆盖。在储存容器1的壁5的区段7中设置入口9。在该示例性实例中,区段7是圆柱形储存容器1的端面。气体可

以通过入口9进入储存容器1，并且通过成形体3的开孔19进一步平行于中心轴线11流动。

[0098] 为了给出取向，限定了关于储存容器1的两个方向。轴向方向17平行于中心轴线11，径向方向41是任何关于中心轴线11成直角的方向。径向方向41还平行于成形体3的第一端21的表面和与第一端21相对的第二端23的表面。这里，径向方向41也平行于壁5的区段7。

[0099] 开孔19将第一端21与第二端23连接。除了开孔19以外，成形体3穿设有多个中空通道15，所述中空通道优选平行于开孔19和中心轴线11。此外，中空通道15从第一端21到达第二端23。中空通道15包括比开孔19的横截面区域27小的横截面区域25。

[0100] 在成形体3的背朝储存容器1的壁5上的入口9的端面45之间设置有第一空隙空间43。

[0101] 此处对应于圆柱形成形体3的圆柱形壳体的外周表面39是弯曲的，并且面朝壁5的弯曲部分。在外周表面39和储存容器1的壁5之间设置有第二空隙空间37。因此，外周表面39大部分不直接接触壁5。

[0102] 图2显示了根据本发明的成形体3的横截面视图。成形体3在中心位置设置开孔19。除了开孔19之外，还设置有多个中空通道15。中空通道15均匀地分布在成形体3的横截面上，并且中空通道15以彼此相等的距离33设置。此外，三个第二间隔件49直接设置在成形体3的外周表面39上，以便在储存容器1的壁5和成形体3的外周表面39之间产生第二空隙空间37。

[0103] 图3显示了根据本发明的储存容器1的纵向剖视图。穿设有开孔19和多个中空通道15的成形体3设置在储存容器1中。储存容器1的壁5的区段7包括入口9以及出口35。气体可以经由入口9进入储存容器1，并且进一步朝向成形体3的端面45流动通过开孔19，所述成形体3的端面45朝向远离入口9的轴向方向17。气体从开孔19进入第一空隙空间43，所述第一空隙空间43由设置在端面45上的多个第一间隔件47产生。在其中建立流通的填充过程中，气体可通过中空通道15或成形体3的外周表面39处的第二空隙空间37从第一空隙空间43流回到出口35。通过例如将气体吸附到成形体3的多孔材料上而在储存容器1中产生的所述气体流动热，可以从中心转移至储存容器1的壁5并经由出口34离开储存容器1。

[0104] 对比例

[0105] 圆柱形储存容器具有入口和相邻的出口。圆柱形储存容器的最长延伸长度，也称为长度，为1.5m，内径为0.5m。因此，储存容器的总内部体积为0.29m³。在储存容器中设置有圆柱形的成形体。成形体由MOF材料Z377制成，密度为500g/L。成形体的最长延伸长度为1.495m，成形体的外半径为0.25m。在储存容器的与入口和出口相反的一侧，成形体与储存容器的壁之间的距离为0.5cm。

[0106] 储存容器在20分钟内用天然气填充到250巴的最大储存压力。在填充过程中建立了流通状态，这在WO 2014/057416中进一步描述。在5分钟内将压力从环境压力升至80巴。然后，将80巴的压力保持恒定10分钟，并建立流通状态，将气体通过入口引入储存容器，并同时通过出口引出储存容器。然后在5分钟内将压力进一步升至250巴。

[0107] 通过数值模拟确定产生的储存能力。该储存容器中可储存130克气体/升的MOF材料。

[0108] 实施例1

[0109] 应用对比例中所述的储存容器。与对比例相反，成形体另外设置了沿中心轴线的

开孔,开孔的半径为3cm。

[0110] 如对比例所述填充储存容器。目前,储存容器中可储存200克气体/升的MOF材料。

[0111] 实施例2

[0112] 应用对比例中所述的储存容器。与对比例相反,成形体另外设置了沿中心轴线的开孔,开孔的半径为3cm,并且成形体还设置了与开孔平行的约700个孔,所述孔也称为中空通道。每个通道具有2mm的直径,并且通道均匀分布在成形体上,彼此距离为1cm。

[0113] 该成形体的设置产生 0.01m^3 的没有成形体的空体积。关于储存容器的总内部体积,储存容器的97体积%被成形体占据,3体积%没有多孔固体。

[0114] 如对比例所述填充储存容器。目前,储存容器中可储存270克气体/升的MOF材料。

[0115] 附图标记

[0116] 1 储存容器

[0117] 3 成形体

[0118] 5 壁

[0119] 7 区段

[0120] 9 入口

[0121] 11 中心轴线

[0122] 13 内部体积

[0123] 15 中空通道

[0124] 17 轴向方向

[0125] 19 开孔

[0126] 21 第一端

[0127] 23 第二端

[0128] 25 中空通道的横截面

[0129] 27 开孔的横截面

[0130] 31 内径

[0131] 33 距离

[0132] 35 出口

[0133] 37 第二空隙空间

[0134] 39 外周表面

[0135] 41 径向方向

[0136] 43 第一空隙空间

[0137] 45 端面

[0138] 47 第一间隔件

[0139] 49 第二间隔件

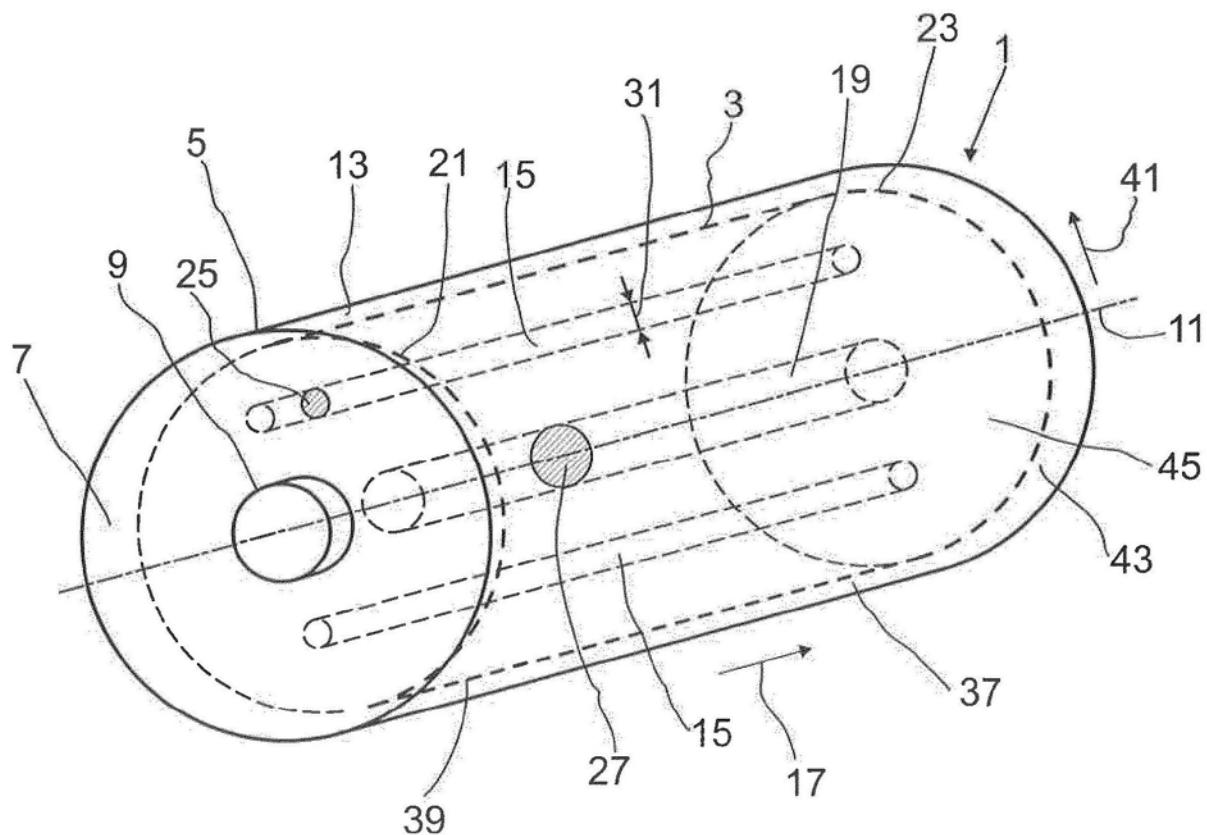


图1

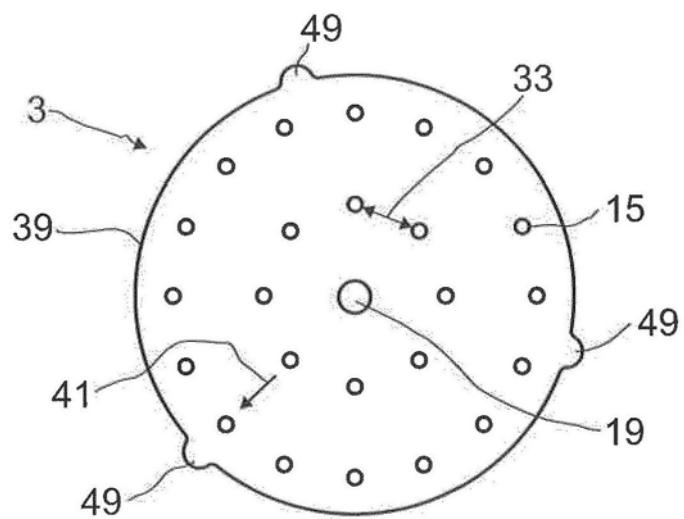


图2

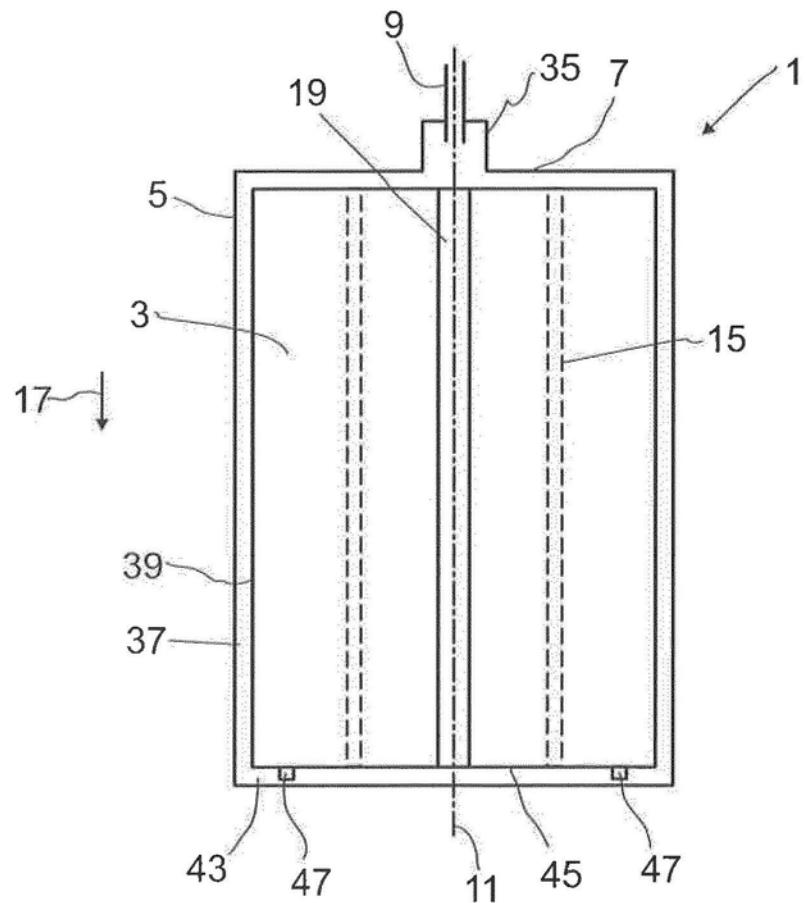


图3