

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 521**

51 Int. Cl.:
F01N 3/20 (2006.01)
C01F 11/24 (2006.01)
C09K 5/16 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09012469 .4**
96 Fecha de presentación: **01.10.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2305979**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2011**

54 Título: **Estructuras conectadas de conducción de calor en sistemas de almacenamiento de amoníaco sólido**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.06.2012

73 Titular/es:
AMMINEX A/S
Gladsaxevej 363
2860 Søborg, DK

72 Inventor/es:
Svagin, Jakob;
Quaade, Ulrich J.;
Johansen, Johnny;
Wagner-Pedersen, Henrik y
Johannessen, Tue

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 382 521 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Estructuras conectadas de conducción de calor en sistemas de almacenamiento de amoníaco sólido

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un bloque de material compactado de un material que consiste en una o más unidades compuestas por una materia que comprende un material saturado de amoníaco rodeado por una envolvente permeable a los gases hecha de un material conductor de calor flexible y a un procedimiento para fabricarlo.

Antecedentes de la invención

10 El amoníaco es una sustancia química ampliamente utilizada con muchas aplicaciones. Aplicaciones específicas incluyen la utilización del amoníaco como agente reductor para la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO_x del gas de escape derivado de los procesos de combustión o la utilización de amoníaco como combustible en los procesos de generación de energía, como por ejemplo en relación con celdas de combustible.

15 Para la mayoría de las aplicaciones y, en particular, en aplicaciones de automoción, el almacenamiento de amoníaco en forma de líquido presurizado dentro de un depósito es demasiado peligroso. La urea es un procedimiento seguro, pero indirecto y escasamente práctico, para el transporte móvil de amoníaco, dado que requiere que la urea sea transformada en amoníaco mediante un proceso que implica la termólisis y la hidrólisis ((NH₂)₂ CO + H₂O → 2 NH₃ + CO₂).

Un procedimiento de almacenaje que implica la adsorción en un sólido, puede eludir el riesgo para la seguridad del amoníaco líquido anhidro y la descomposición de una materia prima.

20 Las sales de metal - amina de metal son materiales absorbentes y desorbentes del amoníaco, las cuales pueden ser utilizadas como medio de almacenamiento sólido del amoníaco (véase, por ejemplo, el documento WO 20061012903 A2), el cual, a su vez, tal y como se indicó con anterioridad, puede ser utilizado como agente reductor en la reducción catalítica selectiva para reducir las emisiones de NO_x.

25 La liberación del amoníaco procedente de los materiales de almacenamiento de amoníaco es un proceso endotérmico que requiere el suministro de calor. Un problema asociado es que los materiales de almacenamiento y especialmente los materiales de almacenamiento con amoníaco agotado presentan, en general, una conductividad térmica baja y, tras el agotamiento del amoníaco del material, se pueden formar porosidades, lo cual inhibe más aun la conducción de calor. Los efectos del deterioro de la conducción de calor son que la fuente de calentamiento tiene que ser calentada a una temperatura más alta y el tiempo de respuesta del sistema resulta más largo.

30 Otro problema surge debido a que las propiedades de los materiales cambian tras el empobrecimiento del amoníaco a partir de los materiales de almacenamiento del amoníaco. Debido a que el amoníaco es una parte sustancial de la estructura de los materiales, la mayoría de los sólidos que absorben amoníaco se encogen en todas las dimensiones tras el empobrecimiento. Si el material inicialmente llena completamente un recipiente, perderá contacto con las paredes del depósito después de la degasificación. El espacio libre existente entre la pared del depósito y el material de almacenamiento actuará como capa aislante e impedirá que el calor sea transportado hasta el interior del material de almacenamiento si el depósito es calentado desde el exterior. Tampoco resulta conveniente incorporar un gran bloque de material contenido de forma holgada en un depósito que esté montado en un vehículo que se desplace y vibre, en cuanto ello puede comprometer la estabilidad mecánica del sistema.

35 K. Wang et al., en la publicación "Conductividad térmica eficaz del compuesto de grafito - CaCl₂ expandido adsorbente para enfriadores de adsorción química [".Effective Thermal Conductivity of expanded graphite - CaCl₂ composite adsorbent for chemical adsorption chillers"], Energy Conversion and Management 47, (2006), 1902 - 1912, divulgan un adsorbente de material compuesto consolidado de grafito expandido de KP50 y CaCl₂. El grafito expandido es primeramente intercalado con CaCl₂ es una suspensión acuosa del grafito expandido y, a continuación, el compuesto de grafito expandido y el CaCl₂ es moldeado por compresión y secado al vacío para formar el material compuesto consolidado. Se da a conocer que la consolidación puede proporcionar una vía de conducción de calor continua hecha de grafito expandido, conduciendo a una conductividad térmica más alta. M. Groll, en la publicación "Lechos de Reacción para Máquinas de Sorción Seca", ["Reaction Beds for Dry Sorption Machines"], Heat Recovery Systems y CHP, Vol. 13, No. 4 (1993), 34.1 - 34.6, divulga una estructura similar con MnCl₂ intercalado. El documento US 5,441,716 A divulga unos compartimientos cerrados que contienen una sal de metal - amina cuyas paredes no flexibles están parcialmente formadas por un material conductor del calor permeable a los gases.

50 La presente invención da respuesta a estos problemas.

Sumario de la invención

En un primer aspecto, la invención se refiere a un bloque de material compactado que consiste en una o más unidades compuestas por una materia que comprende un material saturado de amoniaco susceptible de ad – o absorber y desorber amoniaco de manera reversible, de acuerdo con lo definido en la reivindicación 1.

- 5 En un segundo aspecto, la invención se refiere a unos procedimientos de fabricación del bloque de material compactado de acuerdo con lo definido en las reivindicaciones 15 y 16.

Breve descripción de los dibujos

10 La figura 1 ilustra un material de almacenamiento de amoniaco dentro de un depósito cada una de cuyas porciones está rodeada por una envolvente de un material conductor de calor flexible, permeable a los gases, formando de esta manera unas unidades o paquetes de contención del material de almacenamiento, formando las envolventes una estructura conectada de superficies cerradas.

15 La figura 2 ilustra un material de almacenamiento de amoniaco dentro de un depósito rodeado por una envolvente de un material conductor de calor, flexible, permeable a los gases en el que la envolvente , además del material de almacenamiento de amoniaco, encierra unas unidades secundarias de contención de material de almacenamiento, cuyas envolventes no forman una estructura completamente conectada de las superficies cerradas.

La figura 3 ilustra un procedimiento de formación de la estructura de la figura 1 que utiliza una fuerza o presión externa.

20 La figura 4 ilustra un procedimiento de formación de la estructura de la figura 1 que utiliza la saturación del material dentro de un depósito.

La figura 5 muestra de forma esquemática una cadena de producción para los paquetes de material de almacenamiento de amoniaco envueltos en un papel metalizado flexible de conducción de calor permeable a los gases.

Descripción de las formas de realización

25 La presente invención resuelve los problemas mencionados con anterioridad mediante el cerramiento del material de almacenamiento de amoniaco susceptible de ad – o absorber y desorber amoniaco, de manera reversible, dentro de una o más envolventes. La envolvente se compone de un material de conducción de calor que es permeable para el transporte de gas pero no para el material de almacenamiento. Las envolventes actúan como estructuras de transferencia de calor paralelas a la superficie de las envolventes. Las envolventes están empaquetadas o compactadas para dejar unos vacíos evanescentes o esencialmente ningún vacío o intersticio entre las envolventes adyacentes. De esta manera, las envolventes están conectadas a las envolventes vecinas a lo largo de una gran área que no proporciona casi ninguna resistencia al flujo de calor entre las envolventes vecinas. En efecto, se consigue una estructura de conducción de calor compuesta por un conjunto completamente conectado de superficies cerradas con una capacidad de transferencia de calor máxima.

35 De esta manera, en un aspecto la invención se refiere a un bloque de material compactado de material consistente en una o más unidades compuestas por una materia que comprende un material saturado de amoniaco susceptible de ad – o absorber y desorber amoniaco de manera reversible rodeado por un material flexible, permeable a los gases que presenta una conductividad térmica de al menos cinco veces la conductividad térmica de dicho material saturado de amoniaco a una temperatura de – 70° C a 250° C.

40 Un “bloque compactado de material”, tal como se utiliza en la presente memoria significa una masa de material que presenta el volumen de apariencia de un bloque con cualquier forma deseada, como por ejemplo un cilindro, un cubo, un sillar, una pirámide, etc. o, así mismo, una forma totalmente irregular, la cual está compactada o comprimida. El bloque se compone de una o más unidades (o “paquetes”), generalmente de más de una unidad, que pueden ser identificados individualmente, dado que cada unidad está rodeada por una envolvente o una superficie cerrada de material de “envuelta”. El material dispuesto dentro de la envolvente comprende un material susceptible de ad – o absorción y desorción de amoniaco, en su estado saturado de amoniaco.

45 De esta manera, el material susceptible de ad – o absorción de amoniaco (“material de almacenamiento de amoniaco”) está físicamente dividido en compartimentos cerrados dentro del bloque. Dado que el bloque está compactado o comprimido, la mayor parte de cada envolvente está en contacto con una envolvente vecina. Los vacíos o intersticios existentes entre las envolventes de los paquetes, esto es, las superficies de contacto entre las envolventes, están reducidos al mínimo. Las áreas de las superficies de contacto actúan como un área de transferencia de calor, y la resistencia del contacto térmico se difumina en tanto en cuanto el grosor de las envolventes es pequeño en comparación con el tamaño de las envolventes.

Como resultado de ello, las envolventes forman un conjunto completamente interconectado de superficies cerradas que actúan como una estructura de transferencia de calor entre dos partes cualesquiera del bloque.

5 El gran área de contacto entre envolventes vecinas, que es el resultado de la compactación o compresión, conduce, así mismo, a una estabilidad mecánica de la estructura o bloque global robusta con respecto a las deformaciones mecánicas del material de almacenamiento de amoniaco tras la desorción o desgasificación del amoniaco.

Cuando hay varias unidades en el bloque, puede haber un material exterior de las envolventes flexible, permeable a los gases, tal y como se define con anterioridad, que rodee todas las unidades.

10 El número de unidades o paquetes y, por tanto, de las envolventes, así como el tamaño y la forma de las unidades o paquetes y, por tanto, de las envolventes y del material de las envolventes, puede variar ampliamente, incluso dentro de un bloque de material compactado específico. Debido a que el bloque ha sido compactado o comprimido, la forma final resultante de las unidades y envolventes no es uniforme, sino que variará de forma estocástica dependiendo de la forma inicial de los paquetes y de la posición exacta de los paquetes antes de la compresión. Sin embargo, dado que la relación del material de almacenamiento de amoniaco con respecto al material de las envolventes está bien definida sobre la escala de los paquetes, las variaciones estadísticas son pequeñas
15 particularmente cuando los tamaños iniciales de los paquetes son similares. Por consiguiente, a escalas de longitud mayores del tamaño de los paquetes los valores medios de composición y el comportamiento térmico están bien definidos. Por consiguiente no es necesario en el proceso de producción, tal y como se describe a continuación en la presente memoria, tener un control detallado de las posiciones del material.

20 Aunque no están limitadas a las dimensiones consignadas, una dimensión típica de las unidades o paquetes iniciales será de aproximadamente de entre 1 cm y aproximadamente 10 cm de diámetro, de modo preferente de entre aproximadamente 5 cm y aproximadamente 10 cm para su uso en un receptáculo o cartucho que tenga un diámetro de entre aproximadamente 10 cm y aproximadamente 30 cm y aproximadamente 2 cm y aproximadamente 6 cm para su uso en un depósito o cartucho más pequeño de 10 cm de diámetro.

25 El material flexible que rodea la materia que comprende el material de almacenamiento de amoniaco, generalmente algún tipo de papel metalizado o película, es impermeable a los gases, pero estanco al polvo (esto es, impermeable para el material de almacenamiento de amoniaco). La permeabilidad a los gases es necesaria para asegurar el paso de los gases desde el material de almacenamiento de amoniaco cuando este último es desorbido o desgasificado. La propiedad de hermeticidad al polvo impide que el material de almacenamiento de amoniaco se introduzca en los vacíos y los intersticios iniciales entre los paquetes y cualquiera de las paredes de los depósitos, caso de que existan, durante el proceso de fabricación, lo que, de no ser así, se traduciría en una resistencia de contacto térmica incrementada en gran medida y en una resistencia mecánica disminuida de la estructura final del bloque. Así mismo, una pérdida del material de almacenamiento de amoniaco y del amoniaco se reduce durante el tratamiento.
30

35 Las necesarias permeabilidad a los gases y hermeticidad al polvo pueden conseguirse mediante la utilización de un papel metalizado o película porosa, mediante la perforación del papel metalizado o de la película antes de formar los paquetes, mediante la utilización de un papel metalizado o película que resulte permeable a los gases, por ejemplo, porosa o perforada, durante el procedimiento de compresión o simplemente cerrando los paquetes de una forma no hermética. Por ejemplo, un papel metalizado no permeable estándar que se envuelva simplemente alrededor del material de almacenamiento de amoniaco de una forma superpuesta para constituir un paquete, generalmente, presenta las suficientes fugas en la envolvente del paquete para que el gas de amoniaco salga del paquete pero sin que permita que el polvo se escape. Mediante el término permeable a los gases, pretende significarse la posibilidad de que el gas de amoniaco salga de los paquetes mediante cualquiera de los mecanismos mencionados con anterioridad o cualquier otro mecanismo apropiado que conduzca al mismo resultado.
40

45 El grosor del papel metalizado o de la película no es esencial, en cuanto es de pequeño tamaño en comparación con la dimensión de la totalidad de la unidad o del paquete. En general, el grosor puede variar de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 100 μm , de modo preferente de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 50 μm .

50 Cualquier material fabricado que sea flexible y permeable a los gases y que tenga una conductividad térmica de al menos cinco veces, de modo preferente diez veces, la conductividad térmica del material de almacenamiento saturado de amoniaco a entre -70°C y 250°C , puede ser utilizado en la presente invención. Materiales ejemplares son el metal, las aleaciones del metal, el grafito, los materiales compuestos, como por ejemplo plástico que haya sido modificado para que sea conductor del calor, caucho que haya sido modificado para que sea conductor del calor, y cualquier mezcla de éstos. De modo preferente, los materiales presentan una resistencia mecánica satisfactoria y son inertes al amoniaco. En la actualidad, los materiales particularmente preferentes son el aluminio y las aleaciones de aluminio.

55 El material flexible, permeable a los gases, conductor del calor comprende al menos un 0,1% en masa y no más de un 20% en masa de la masa del bloque de material compactado.

Si el bloque de material compactado está contenido en un receptáculo, el material flexible, permeable a los gases, conductor del calor, generalmente comprende al menos un 0,1% en volumen y no más de un 10% en volumen del volumen del depósito.

- El número de envoltentes, los tamaños y las formas de las envoltentes y la conductividad térmica y el grosor de las envoltentes son factores que afectarán todos al rendimiento térmico global del bloque de material compactado. Para dos bloques que tengan la misma cantidad y tipo de material de la envoltente y del material de almacenamiento de amoníaco, pero números diferentes de envoltentes, los tamaños de las envoltentes y las áreas de superficie serán, por supuesto, diferentes, cuanto más pequeño sea el número de unidades y de envoltentes, mayor será el tamaño de las unidades y de las envoltentes, y mayor será la distancia media entre las superficies de las envoltentes y el material de almacenamiento de amoníaco que presente una conductividad al calor defectuosa. Para aplicaciones específicas, los parámetros mencionados con anterioridad, generalmente resultan perfeccionados para proporcionar la conductividad térmica global y el tiempo de respuesta térmica deseados.
- 5 El material flexible, permeable a los gases, conductor del calor descrito con anterioridad sirve como una envoltente de material que comprende un material saturado de amoníaco susceptible de desorber y ad – absorber amoníaco de manera reversible (“material de almacenamiento de amoníaco”).
- Ejemplos de materiales susceptibles de desorber y ad – absorber amoníaco de manera reversible son el carbono y las zeolitas tratados al ácido y saturados de amoníaco.
- 15 Ejemplos de materiales susceptibles de desorber y absorber amoníaco de manera reversible son las sales complejas metal – amina. Sales complejas metal – amina preferentes son de la fórmula $M_a (NH_3)_n X_z$, en la que M es uno o más cationes seleccionados entre metales alcalinos, como por ejemplo Li, Na, K o Ca, los metales alcalinos - térreos, como por ejemplo Mg, Ca, Sr o Ba, y / o metales de transición, tales como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu o Zn o combinaciones de éstos, como por ejemplo NaAl, KAl, K_2Zn , CsCu, o K_2Fe ; X es uno o más aniones seleccionados entre el fluoruro, el cloruro, el bromuro, el yoduro, el nitrato, el tiocianato, el sulfato, el molibdato, e iones de fosfato; a es el número de cationes por molécula de sal; z es el número de aniones por molécula de sal; y n es el número de coordinación de 2 a 12, de modo preferente de 6 a 8.
- 20 $Mg (NH_3)_6 Cl_2$, $Ca(NH_3)_8 Cl_2$, y $Sr (NH_3)_8 Cl_2$ y cualquier mezcla de éstos son particularmente preferentes.
- Las sales complejas metal - amina están formadas a partir de la sal de partida pura presenta de amoníaco mediante una diversidad de procedimientos bien conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo la saturación de la sal de partida pura en una atmósfera de amoníaco, por ejemplo en un depósito o tambor rotatorio o mediante el tratamiento de la sal de partida pura con amoníaco líquido.
- 25 En el contexto de la presente invención “saturado de amoníaco” significa un material susceptible de ad - o absorber o desorber amoníaco de manera reversible, en el que la mayoría o algunas veces prácticamente todos los puntos del material que pueden ser ocupados por el amoníaco son ocupados por él. En la mayoría de los casos es difícil o imposible conseguir una saturación estequiométricamente completa y, por consiguiente, el término “saturado de amoníaco” incluye el grado más alto de saturación que puede conseguirse razonablemente en la práctica pero que no corresponde a la saturación estequiométrica completa.
- 30 Si el material saturado de amoníaco se compone de una o más de las sales de metal - amina saturadas de amoníaco descritas con anterioridad, es preferente que el bloque de material compactado haya sido compactado de tal manera que la densidad de la(s) sal(es) de metal - amina saturada(s) de amoníaco sea(n) al menos el 70% de su densidad máxima. Mediante el término “densidad máxima” pretende significarse aquella densidad que tendría la sal saturada de metal - amina, si fuera un cristal simple a temperatura y presión ambiente. Más preferente es una densidad F de al menos el 75%, o el 80% o el 8% o el 90% o el 93%, o el 95% o el 97% incluso más del 97%.
- 35 La materia que está rodeada por el material flexible permeable a los gases conductores de calor, que comprende además el material de almacenamiento saturado de amoníaco, puede, así mismo, comprender aditivos como por ejemplo aglutinantes pero, en particular, partículas conductoras del calor y estructuras coherentes conductoras del calor. Las partículas conductoras del calor (por ejemplo laminillas, pellas, etc.) y estructuras coherentes (como por ejemplo pequeñas rejillas, etc. pueden estar hechas de los mismos materiales que los materiales mencionados con anterioridad que pueden fabricarse permeables a los gases y flexibles.
- 40 Si existe una sola unidad, de acuerdo con lo definido con anterioridad, esta unidad “primaria”, además del material “no empaquetado” susceptible de ad - o absorber amoníaco y de los posibles aditivos y / o de las estructuras coherentes conductoras del calor, generalmente contiene unidades o paquetes secundarios más pequeños los cuales, por otro lado, son idénticos a los definidos con anterioridad. Sin embargo, dichas unidades secundarias pueden, así mismo, estar encerradas cuando exista más de una de las unidades o paquetes primarios identificados con anterioridad.
- 45 Los bloques compactados han sido comprimidos mediante una presión o fuerza tales que alcanzan un grado de compactación en el que los vacíos y los intersticios del montaje de paquetes o unidades de partida no compactados han desaparecido en gran medida. A menudo el montaje de partida es compactado hasta el grado máximo de forma que no puede ser comprimido más. Aunque la presión aplicada para conseguir que los vacíos y los intersticios del montaje de partida desaparezcan varía con la naturaleza del material saturado de amoníaco, una presión mínima es a menudo de 5, o más, como por ejemplo de 10, 20, 50, 100 o incluso de 200 MPa o más.
- 55

5 El bloque compactado de material de la presente invención puede ser autoportante, esto es, puede mantener su forma incluso cuando no está encerrado dentro de un depósito exterior. En este caso, la compactación puede conseguirse, por ejemplo, mediante la aplicación de presión desde todos los lados del montaje de partida de las unidades. Con mayor frecuencia, el montaje de partida del bloque de material compactado es introducido en algún tipo de depósito, como por ejemplo un cilindro hecho de acero, que presente un extremo abierto o dos extremos abiertos opuestos y que pueda soportar altas presiones y, a continuación, sea uniaxialmente comprimido, a menudo por medio de una o dos placas situadas sobre el montaje de partida. De manera opcional, la pared del depósito puede ser retirada para extraer el bloque de material compactado.

10 El bloque de material autoportante puede entonces ser introducido en un depósito, el cual puede, de manera opcional, ser calentado con el fin de liberar el amoníaco procedente del material saturado de amoníaco. El calentamiento del depósito puede ser externo o interno. En el primer caso, el depósito es, de modo preferente, conductor del calor, por ejemplo, estar hecho de un material como el aluminio, el acero, u otras aleaciones metálicas que tengan una conductividad térmica alta. Sin embargo, es así mismo posible utilizar el vacío para liberar el amoníaco o una combinación de calor y vacío.

15 Como alternativa, el montaje de partida puede ser situado dentro del depósito final desde el cual sea liberado el amoníaco el cual tenga, de manera opcional, al menos uno y generalmente solo un extremo abierto y pueda ser calentado de la misma forma indicada con anterioridad. Sin embargo, en este caso, el depósito debe ser capaz de soportar la presión requerida para compactar el material o quedar situado dentro de un molde con la suficiente resistencia para soportar mecánicamente el depósito durante la aplicación de presión. El montaje de partida del material para formar el bloque de material compactado es a continuación compactado de forma uniaxial dentro de este depósito.

20 Es preferente que como mucho un 20% del área total de la envolvente sea perpendicular dentro de un ángulo de $\pm 10^\circ$ con respecto a la dirección deseada del transporte de calor, o que al menos un 80% del área de superficie total de dichos materiales flexibles, permeables a los gases sea paralela dentro de $\pm 10^\circ$ con respecto a la dirección deseada del transporte de calor.

25 La dirección deseada de la transferencia de calor es en general equivalente a la dirección del flujo de calor si no existen estructuras o aditivos que mejoren la conducción de calor. El flujo de calor puede concretarse resolviendo matemáticamente (o analítica o numéricamente) el problema de la conducción del calor para la configuración dada del depósito y para el suministro de calor. Por ejemplo, para una configuración con una simetría cilíndrica alrededor de un eje geométrico, la dirección deseada para la transferencia de calor es perpendicular al eje geométrico de simetría. Para simetrías más complejas, el flujo de calor, en ausencia de estructuras conductoras de calor y, por tanto, de la dirección deseada de la transferencia de calor, será genéricamente una función de la posición. De esta manera, la dirección deseada de la transferencia de calor en cualquier punto del depósito se define como la dirección del flujo de calor si no existen estructuras de mejora de la transferencia de calor.

30 Sin embargo, debido a la naturaleza estocástica del conjunto conectado de superficies de conducción de calor no es posible alinear todo el material conductor de calor exactamente a lo largo de la dirección deseada de la transferencia de calor. De esta manera, es preferente que al menos un 60% del material conductor de calor esté alineado en un ángulo de $\pm 20^\circ$ con respecto a la dirección deseada de la transferencia de calor. Es más preferente que al menos un 80% del material conductor de calor esté alienado dentro de $\pm 20^\circ$ con respecto a la dirección deseada de la transferencia de calor. Incluso es más preferente que al menos un 80% del material conductor de calor esté alineado dentro de $\pm 10^\circ$ con respecto a la dirección deseada de la transferencia de calor.

35 Así mismo, debido a la naturaleza estocástica del conjunto conectado de superficies de conducción de calor, no es necesario saber exactamente la dirección deseada de la transferencia de calor y, a menudo, puede efectuarse un cálculo aproximado mediante cualquier procedimiento sencillo apropiado. Por ejemplo, la dirección deseada del transporte de calor en un punto determinado del depósito podría calcularse aproximadamente mediante la dirección de la línea más corta que conectara el elemento de calentamiento con dicho punto determinado.

40 Para una configuración con una simetría cilíndrica la dirección aproximada será exacta. En este caso, la dirección deseada del transporte de calor se produce a lo largo de un radio que arranca del eje geométrico longitudinal pasando por el centro de la masa del bloque de material compactado y, de modo preferente, como mucho 20° del área total de las envolventes es perpendicular dentro de $\pm 10^\circ$ con respecto a dicho radio. Esto puede conseguirse, por ejemplo, mediante una forma ovalada de las unidades o paquetes de partida y / o mediante compresión uniaxial.

45 En el supuesto descrito con anterioridad, la mayoría de la superficie total de las envolventes es paralela a la dirección deseada del transporte de calor: Entonces la conductividad térmica global correspondiente en la dirección deseada puede estimarse como la media ponderada de las conductividades térmicas del (de los) material(es) de la (de las) envolvente (s) y del (de los) material(es) de almacenamiento.

55 En un ejemplo, en el cual el material de las envolventes es aluminio con una conductividad térmica $K_e = 240W / mK$, el material de almacenamiento de amoníaco tiene $k_s = 1 W / mK$ y el material de las envolventes comprende el 2,5%

ES 2 382 521 T3

del volumen de los recipientes en los cuales está contenido, la conductividad térmica estimada global es de $0,025 K_e + 0,975 k_s = 7 W / mK$. De modo preferente, la conductividad térmica global abarca desde $1 W / mK$ a $20 W / mK$.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación del bloque de material compactado, de acuerdo con lo descrito con anterioridad que comprende:

- 5 la envuelta de dicha materia que comprende un material saturado de amoníaco susceptible de ad - o absorber y desorber amoníaco de manera reversible dentro de un material flexible, permeable a los gases que tenga una conductividad térmica de al menos cinco veces la conductividad térmica saturada de amoníaco a una temperatura de entre $- 70^{\circ} C$ y $250^{\circ} C$ de manera que se dispongan una o más unidades de materia envuelta,
- 10 y la compresión de dicha una o más unidades mediante una presión externa de al menos 5 MPa, en el que, de manera opcional, dichas una o más unidades están situadas dentro de un depósito o molde que presenta uno o dos extremo(s) y, de manera opcional, una o más paredes desmontables y dicha presión externa es ejercida de forma uniaxial a través del (de los) extremo(s) abierto(s), de manera opcional por medio de una placa.
- 15 El procedimiento de envuelta debe ser rápido, robusto y reproducible. Es una ventaja, si los paquetes envueltos presentan una forma que sea fácil de manipular y que se empaquete en paquetes uniformes, cuando los paquetes sean vertidos en el depósito antes del prensado. A menudo, es preferente una forma casi esférica. Constituye así mismo una ventaja si el material es compactado en el proceso de envuelta. De modo preferente, el material es precompactado hasta $1/3$ de la densidad final. Incluso más preferente es una precompactación hasta $1/2$ de la densidad final. Un ejemplo de una secuencia de envoltura automática se ilustra en la figura 5. En primer lugar, una pieza de hoja metálica de aluminio se constituye adoptando una forma de cuenco de una herramienta de conformación. A continuación, la forma de cuenco es llenada con una cantidad predeterminada de material de almacenamiento saturado de amoníaco. A continuación, la forma de cuenco es cerrada presionando entre sí los bordes de la forma de cuenco. Finalmente, el paquete es cerrado y precompactado presionando con un pistón invertido con la forma de cuenco desde la parte superior y, a continuación, es retirado de la cadena de empaquetado. La forma de cuenco puede modificarse para obtener formas de paquetes diferentes, por ejemplo una forma hemisférica para fabricar paquetes esféricos.
- 20 A continuación, el material es simplemente introducido ("vertido") en el depósito de una manera similar a la de la introducción de un material a granel o granulado o en polvo.
- 30 A continuación, el material es comprimido o compactado por medio de una presión externa de al menos 5 MPa, más preferente de al menos 10 MPa, por ejemplo 20 MPa, 50 MPa, 100 MPa, 200 MPa o incluso más de 200 MPa. La compresión puede aplicarse desde todos los lados del montaje de unidad(es) o paquete(s) envuelto(s) por ejemplo dentro de una cámara que tenga unas paredes amovibles apropiadas sobre las cuales pueda ejercerse una fuerza.
- 35 Con más frecuencia, el montaje de paquetes envueltos es comprimido uniaxialmente, de acuerdo con lo descrito con anterioridad. De esta manera puede conseguirse que no más de un 20% del área total de las envolturas sea perpendicular a la dirección deseada de la conductancia de calor.
- 40 Si el material saturado de amoníaco se compone de una o más sales de metal - amina saturadas de amoníaco descritas con anterioridad, es preferente que sea compactado de manera que la densidad de la(s) sal(es) de metal - amina saturada(s) de amoníaco sea al menos un 70% de su densidad máxima. Mediante el término "densidad máxima" pretende significarse aquella densidad que tendría la sal de metal - amina saturada, si fuera un solo cristal a temperatura y presión ambientes. Más preferente es una densidad de al menos el 75%, o del 80%, o del 85% o del 90%, o del 93%, o del 95% o del 97%, incluso de más del 97%.
- 45 En un aspecto adicional más la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de bloque de material compactado en un depósito de acuerdo con lo descrito con anterioridad, que comprende: la envuelta de la materia que comprende un material con amoníaco agotado susceptible de ad - o absorber y desorber amoníaco de manera irreversible dentro de un material sensible, permeable a los gases, que tenga una conductividad térmica de al menos cinco veces la conductividad térmica de dicho material saturado de amoníaco a una temperatura de entre $70^{\circ} C$ y $250^{\circ} C$, de manera que se obtengan una o más unidades materia envuelta,
- 50 el llenado de las una o más unidades dentro de un depósito, de tal manera que la(s) unidad(es) quede(n) inmovilizada(s) en el depósito, y
- el tratamiento del material con amoníaco agotado susceptible de ad - o absorber y desorber amoníaco de manera reversible con amoníaco, saturando de esta manera y compactando el material susceptible de ad - o absorber y desorber amoníaco de manera reversible.
- 55 En este procedimiento, la materia de partida que comprende el material con amoníaco agotado, envuelto de forma holgada dentro de los depósitos para dejar el espacio suficiente para una expansión del material.

El material con amoníaco agotado susceptible de adsorber o absorber y desorber amoníaco de manera reversible significa un material en el que las zonas que pueden aglutinar amoníaco estén ocupadas solo en una pequeña medida (por ejemplo hasta un grado inferior a un 20%) o en grado alguno. En el caso de las sales metálicas que pueden formar sales complejas de metal - amoníaco, las sales metálicas puras pueden ser utilizadas como material de partida.

El material envuelto es a continuación situado dentro de un depósito para que no pueda desplazarse por su interior (lo que generalmente puede conseguirse así mismo mediante el simple "vertido" dentro del depósito).

A continuación el amoníaco es introducido en el depósito ya sea en forma gaseosa o en forma líquida para saturar el material con amoníaco. La persona experta en la materia conoce bien que el material de almacenamiento con amoníaco agotado se expande tras la saturación. En el presente caso, el material de almacenamiento de amoníaco, cuando queda encerrado en el depósito, se expandirá, de forma que los vacíos y los intersticios existentes entre las unidades y los paquetes y los paquetes y la pared del depósito disminuirá o desaparecerá y el material de almacenamiento de amoníaco dentro de sus envoltorios será finalmente presionado contra la pared del depósito, formando de esta manera un bloque de material compactado.

En el supuesto anterior, la cantidad de material con amoníaco agotado llenado dentro del papel metalizado permeable a los gases es tal que, después de la saturación con amoníaco, el material completamente llena el paquete formado por el papel metalizado. Esto puede calcularse con facilidad por medio de la proporción en peso de la sal pura en la sal saturada. Por ejemplo, el $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ contiene un 54% de SrCl_2 en peso, de forma que si un paquete debe contener 100 g de $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ en el estado comprimido final, debe ser llenado con 54 g de SrCl_2 .

Existen diversas ventajas asociadas con la presente invención, que incluyen:

- Una transferencia de calor satisfactoria desde la fuente de calentamiento
- Una conducción de calor alta por todo el material de almacenamiento
- Una transferencia y una conducción de calor no dependientes (solo ligeramente) de las propiedades del material de almacenamiento (y del contenido de amoníaco)
- Un contacto mecánico y térmico satisfactorio con la fuente de calentamiento
- Una estabilidad mecánicamente incrementada del material de almacenamiento
 - La envuelta de material de almacenamiento en papel metalizado reducirá la desgasificación del amoníaco durante el tratamiento
 - La envuelta del material de almacenamiento en papel metalizado reducirá los problemas del polvo durante el tratamiento
 - Durante el proceso de envuelta el material de almacenamiento es precompactado
 - La formación de paquetes regulares se traduce en una densidad del material de almacenamiento más alta antes del presionado
 - La uniforme distribución de los paquetes se traduce en unas densidades del material de almacenamiento más altas después del presionado.

Estas propiedades hacen que el bloque de material compactado del material de la presente invención esté perfectamente indicado para las aplicaciones pretendidas en las que sirve como una fuente de amoníaco contenida en un depósito el cual puede ser calentado y / o conectado a una cadena de vacío. Dichos depósitos están generalmente conectados, generalmente por medio de dispositivos de dosificación adecuados, con una unidad que consume amoníaco, como por ejemplo un catalizador de SCR en un conducto de escape de un motor de combustión, un dispositivo que disocia el amoníaco en nitrógeno e hidrógeno o una celda de combustible que funcione con amoníaco.

La figura 1 muestra una vista en sección esquemática de un bloque de material 100 compactado dentro de un depósito 102 que comprende de manera opcional una fuente de calentamiento 103, estando el bloque de material 100 compactado constituido por unas unidades o paquetes 104 que contienen un material 106 de almacenamiento saturado de amoníaco envuelto dentro de un material 108 flexible, permeable a los gases, de conducción de calor. Tal y como puede apreciarse, los vacíos o intersticios 110 (intensamente exagerados en el dibujo) están reducidos al mínimo y la mayor parte del área superficial de las envoltorios 108 es paralela con respecto a la dirección deseada de la conductancia de calor, la cual es la dirección de los radios que parten del eje geométrico longitudinal a través del centro de la masa de la forma de cilindro del bloque de material compactado.

La figura 2 muestra una vista en sección esquemática de un bloque de material 200 compactado dentro de un depósito 202 que comprende de manera opcional una fuente de calentamiento 203, estando el bloque de material

200 compactado constituido por una unidad o paquete que contiene un material 206 de almacenamiento saturado de amoníaco envuelto dentro de un material de conducción de calor 208 flexible, permeable a los gases. Además del material 206 de almacenamiento saturado de amoníaco, unas unidades o paquetes secundarios 204 llenos de un material adicional 206' de almacenamiento de amoníaco saturado envuelto dentro del material conductor de calor 208' flexible, permeable a los gases, están encerradas dentro dla envolvente exterior 208.

La figura 3a muestra una vista en sección esquemática de unas unidades de partida no comprimidas 304 que contienen el material 306 de almacenamiento saturado de amoníaco envuelto dentro del material 308 conductor de calor flexible, permeable a los gases, introducido ("vertido") en un depósito 302 con grandes vacíos o intersticios 310.

10 La figura 3b muestra las mismas unidades después de su compresión mediante una fuerza externa f por medio de un pistón 320 en la que las unidades compactadas 304' contienen un material compactado 306' de almacenamiento saturado de amoníaco envuelto dentro de los materiales conductores de calor 308 flexibles, permeables a los gases, formando el montaje total una masa compacta de un material 300 dentro de un depósito 302 con unos vacíos o intersticios difuminados 310'.

15 La figura 4 muestra una vista en sección esquemática de unas unidades de partida no comprimidas 404 introducidas ("vertidas") dentro de un depósito 402 con grandes vacíos o intersticios 410 entre ellas que contienen un material 406 de almacenamiento con amoníaco agotado envuelto dentro de un material 408 de conducción de calor flexible, permeable a los gases.

20 La figura 4b muestra una vista en sección esquemática con unas unidades 404' las cuales han sido expandidas mediante la introducción de amoníaco dentro del material 406 de almacenamiento de amoníaco empobrecido de la fig. 4 y compactadas de esta manera para contener el material compactado 406' de almacenamiento saturado de amoníaco envuelto dentro de un material 408 de conducción de calor flexible, permeable a los gases, formando la totalidad del montaje una masa compacta de un material 400 dentro de un depósito 402 con unos vacíos o intersticios difuminados 410'.

25 La fig. 5 muestra un ejemplo de una cadena de empaquetado automática para empacar el material de almacenamiento de amoníaco dentro de un papel metalizado. En la etapa 1, una pieza de papel metalizado 508 es situada sobre la parte superior de una herramienta de conformación 504. En la etapa 2, un pistón 506 es desplazado hacia abajo mediante un accionador 507 dentro de la herramienta de conformación 504 dando de esta manera al papel metalizado 508 una forma de cuenco. En la etapa 3 el papel metalizado 508 con forma de cuenco es llenado con una porción predeterminada del material 502 de almacenamiento de amoníaco a partir de un dispositivo de dosificación 510. En la etapa 4 el papel metalizado 508 con forma de cuenco es precerrado mediante un instrumento de precierre 512, y unos segundos pistones 514 y 516 son situados por encima y por debajo de la herramienta de conformación 504. En la etapa 5 los segundos pistones 514 y 516 son extendidos, cerrando con ello completamente el papel metalizado 508 lleno del material 502 de almacenamiento de amoníaco, el cual es, a continuación, retirado de la cadena, tal y como se muestra en la etapa 6.

Ejemplo 1

Se forman unos paquetes mediante la envoltura de 100 g de cloruro de estroncio saturado de aluminio dentro de unos papeles metalizados de aluminio con un peso de 5,1 g con unas dimensiones de 50 µm x 194 mm x 194 mm. 236 paquetes son presionados dentro de un depósito cilíndrico de acero inoxidable con un diámetro de 200 mm y un volumen de 18,7 l con una fuerza de 5×10^6 N. Se obtiene una estructura de conducción de calor autoportante bien conectada de superficies de aluminio cerradas. La densidad resultante de la sal saturada fue mayor del 95% de la densidad máxima obtenible.

Ejemplo 2

45 Un depósito con un volumen de 2,24 L es llenado con 99 paquetes, conteniendo cada uno 12 g de SrCl_2 empaquetados en papel metalizado de aluminio con un grosor de 50 µm y un área de $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$. Después de la saturación la densidad de cloruro de estroncio es de 1,0 g / ml.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un bloque de material compactado construido de una o más unidades compuestas por una materia que comprende un material saturado de amoníaco susceptible de desorber y ad – o absorber amoníaco de manera reversible rodeado por una envolvente permeable a los gases hecho de un material flexible, el cual forma un conjunto completamente interconectado de superficies cerradas que actúan como estructuras de transferencia de calor y presenta una conductividad térmica de al menos cinco veces la conductividad térmica de dicho material saturado de amoníaco a una temperatura de entre -70°C y 250°C .
- 2.- El bloque de material compactado de la reivindicación 1, en el que dichas una o más unidades, además de dicho material saturado de amoníaco, contienen una o más unidades secundarias idénticas a las unidades de la reivindicación 1 excepto porque son más pequeñas.
- 3.- El bloque de material compactado de las reivindicaciones 1 o 2, el cual ha sido compactado por medio de una presión de al menos cinco MPa.
- 4.- El bloque de material compactado de la reivindicación 3, en el que dicho bloque de material compactado es autoportante.
- 5.- El bloque de material compactado de la reivindicación 4, en el que dicho bloque de material compactado está contenido dentro de un depósito, el cual puede, de manera opcional, ser calentado.
- 6.- El bloque de material compactado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho bloque de material compactado está contenido en un depósito el cual, puede, de manera opcional, ser calentado.
- 7.- El bloque de material compactado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho material saturado de amoníaco es seleccionado entre una sal compleja de metal – amina de la fórmula $M_a(\text{NH}_3)_n X_z$, en la que M es uno o más cationes seleccionados entre metales alcalinos, como por ejemplo Li, Na, K o Cs, metales alcalinos - térreos, como por ejemplo Mg, Ca, Sr, o Ba, y / o metales de transición, como por ejemplo V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, o Zn o combinaciones de éstos, como por ejemplo Na Al, KAL, $K_2\text{Zn}$, CsCu, o $K_2\text{Fe}$; X es uno o más aniones seleccionados entre iones fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, tiocianato, sulfato, molibdato, y fosfato; a es el número de cationes por molécula de sal; z es el número de aniones por molécula de sal; y n es el número de coordinación de 2 a 12, de modo preferente 6 a 8.
- 8.- El bloque de material compactado de la reivindicación 7, en el que el material saturado de amoníaco se selecciona entre $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$, $\text{Mn}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ y $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ o cualquier mezcla de éstos.
- 9.- El bloque de material compactado de las reivindicaciones 7 u 8, el cual ha sido compactado hasta tal punto que la densidad de material saturado de amoníaco es de al menos un 70% de su densidad máxima a temperatura y presión normales.
- 10.- El bloque de material compactado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la conductividad térmica de dicho material flexible es al menos diez veces la conductividad térmica de dicho material saturado de amoníaco.
- 11.- El bloque de material compactado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho material flexible se selecciona entre metal, aleaciones metálicas, grafito, materiales compuestos, plásticos modificados, caucho modificado y cualquier mezcla de éstos.
- 12.- El bloque de material compactado de la reivindicación 11, en el que dicho material flexible se selecciona entre el aluminio o una aleación de aluminio.
- 13.- El bloque de material compactado de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, en el que dicho material flexible comprende de 0,1 a 20% en masa de la masa del bloque compactado.
- 14.- El bloque de material compactado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que las unidades del bloque compactado de material presentan una forma tal que al menos un 60% y, de modo preferente, un 80% del área superficial total de dicho material flexible es paralelo dentro de $\pm 20^{\circ}$ a la dirección deseada de transporte de calor y, de modo más preferente, al menos un 80% del área superficial total de dicho material flexible es paralelo dentro de $\pm 10^{\circ}$ a la dirección deseada del transporte de calor.
- 15.- Un procedimiento de producción del bloque de material compactado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 que comprende:
- la envuelta de dicha materia que comprende un material saturado de amoníaco susceptible de ad - o absorber y desorber amoníaco de manera reversible dentro de una envolvente permeable a los gases hecho de un material flexible que presenta una conductividad térmica de al menos cinco veces la conductividad térmica de dicho material saturado de amoníaco a una temperatura de entre -70°C y 250°C

de manera que se obtengan una o más unidades de la materia envuelta dentro de las superficies cerradas, y

5 la compresión de dichas una o más unidades mediante una presión externa de al menos 5 MPa, en el que, de manera opcional, dichas una o más unidades son situadas en un depósito o molde que presenta uno o dos extremo(s) abierto(s) y, de manera opcional, una o más paredes amovibles y dicha presión externa es ejercida de forma uniaxial a través del (de los) extremo(s) abierto(s) de modo opcional por medio de una placa.

16.- Un procedimiento de producción del bloque de material compactado de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 5 a 14 que comprende:

10 la envuelta de una materia que comprende un material con amoniaco agotado susceptible de adsorber y desorber amoniaco de manera reversible dentro de una envolvente permeable a los gases hecha de un material flexible que presenta una conductividad térmica de al menos cinco veces la conductividad térmica de dicho material saturado de amoniaco a una temperatura de entre - 70° C y 250° C, de manera que se contengan una o más unidades de la materia envuelta dentro de las superficies cerradas,

15 el llenado de las una o más unidades dentro de un depósito, de tal manera que la(s) unidad(es) queden inmovilizadas dentro del depósito, y

el tratamiento del material con amoniaco agotado susceptible de adsorber y desorber amoniaco de manera reversible con amoniaco, saturando y compactando de esta manera el material susceptible de adsorber - o absorber y desorber amoniaco de manera reversible.

20

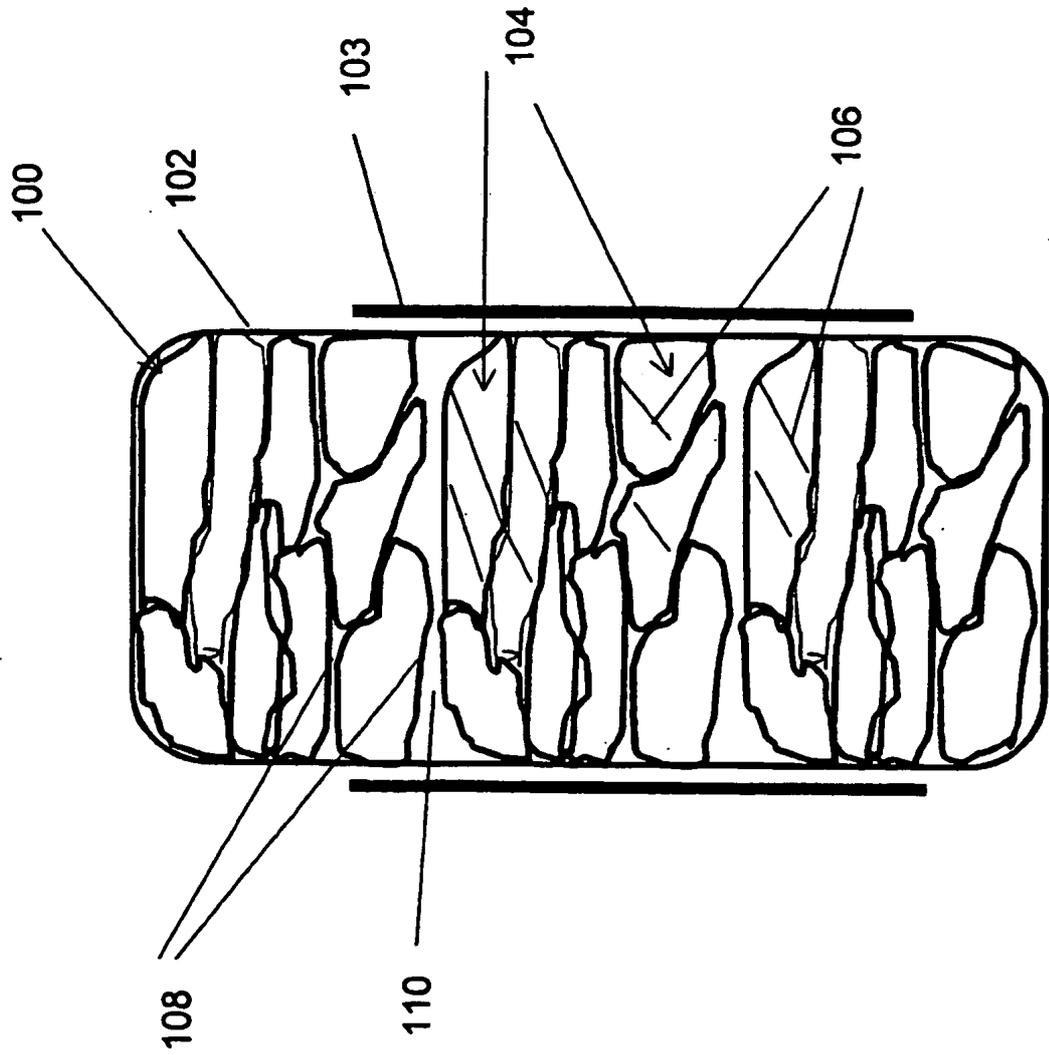


Fig. 1

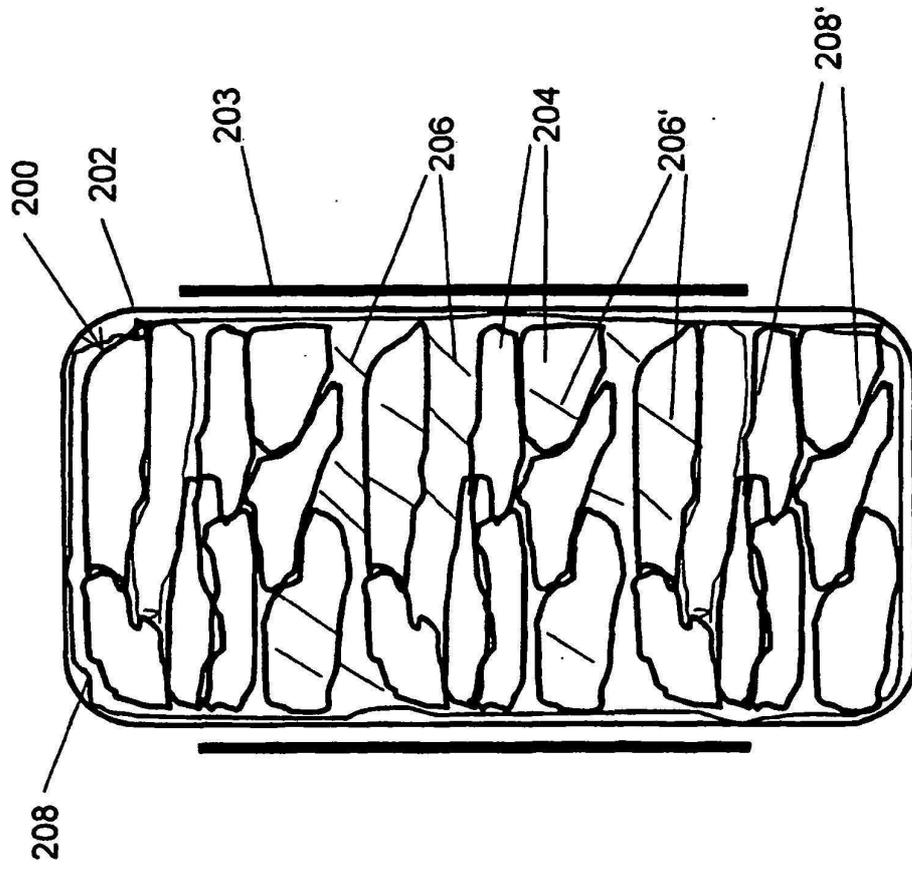


Fig. 2

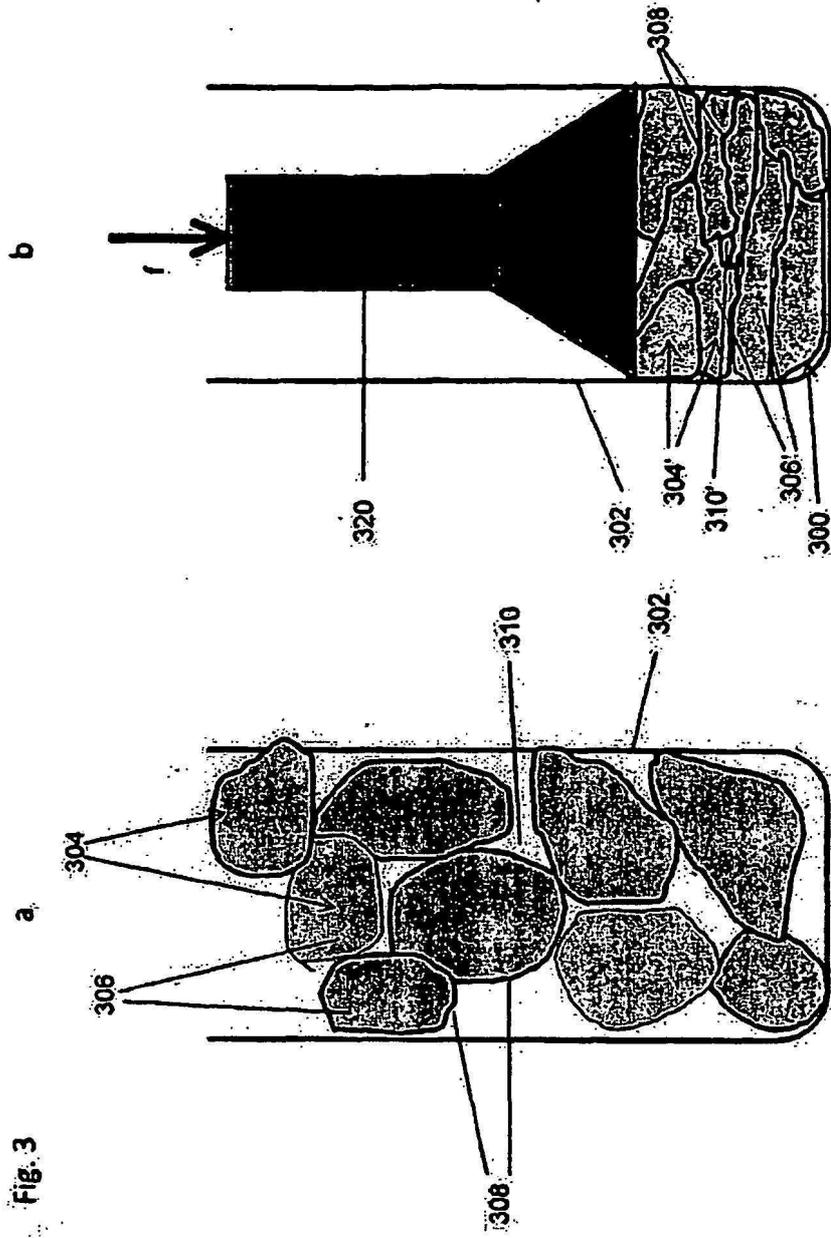


Fig. 3

