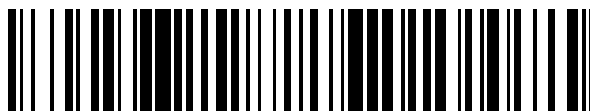


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 079**

51 Int. Cl.:

C01C 1/00 (2006.01)

G01N 3/00 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2015 E 15001018 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 3078635**

54 Título: **Reducción de las fuerzas de expansión creadas por materiales de almacenamiento de amoníaco**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2019

73 Titular/es:

**AMMINEX EMISSIONS TECHNOLOGY A/S
(100.0%)
Gladsaxevej 363
2860 Søborg, DK**

72 Inventor/es:

**THOMSEN, LASSE BJØRCHMAR;
QUAADE, ULRICH J.;
JOHANSEN, JOHNNY;
BIALY, AGATA y
JOHANNESSEN, TUE**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 705 079 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

Reducción de las fuerzas de expansión creadas por materiales de almacenamiento de amoníaco

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al almacenamiento de amoníaco en un material de almacenamiento de amoníaco sólido y, específicamente, a un método para controlar la magnitud de las fuerzas mecánicas ejercidas por un material de almacenamiento de amoníaco sólido en las paredes de un contenedor que contiene el material de almacenamiento.

Antecedentes de la invención

El amoníaco anhidro es un producto químico ampliamente utilizado con muchas aplicaciones. Un ejemplo es el uso como reductor para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx en gases de escape de los procedimientos de combustión.

Para la mayoría de las aplicaciones de usuario final, y en particular en aplicaciones automotrices, el almacenamiento de amoníaco como amoníaco anhidro presurizado puro en un recipiente a presión es demasiado peligroso. Un método de almacenamiento que implique la absorción de amoníaco molecular en un material sólido guardado en un contenedor metálico cerrado puede evitar el peligro de seguridad y permitir el uso de amoníaco gaseoso en cualquier aplicación móvil o descentralizada. En tecnología de emisiones, el uso de la dosificación directa de gas amoníaco de cartuchos/contenedores que contienen materiales de almacenamiento sólidos ofrece un potencial de DeNOx mucho mejor a través de los catalizadores RCS que el uso convencional de urea disuelta en agua (por ejemplo, 32,5 % de urea disuelta en agua, comercializado bajo nombre comercial AdBlue®) - en particular para vehículos que se conducen en ciudades con una temperatura de escape relativamente baja.

Las sales de aminas metálicas son materiales capaces de absorción/desorción reversible de amoníaco, que se pueden usar como medio de almacenamiento sólido para amoníaco (véase, p. ej., el documento WO 2006/012903 A2). El material se entrega en contenedores metálicos (o los denominados cartuchos) para integrarlos en un volumen de envasado o instalación específico y bien definido en un vehículo y luego el amoníaco se libera gradualmente para la reducción de NOx (documento EP 2181963 A1).

Cuando tales cartuchos que contienen complejos de aminas metálicas se utilizan en un vehículo, éstos se agotan gradualmente en amoníaco y el material de sal desgasificado permanece en el cartucho de metal. Los cartuchos han de estar saturados (resaturados) con amoníaco para poder usarlos nuevamente. El uso de una sola vez de tal unidad es demasiado costoso y no es una solución sostenible.

Una aplicación relevante para la industria requiere, por lo tanto, que el cartucho que contiene el material de almacenamiento de amoníaco pueda saturarse/resaturarse muchas veces. Comparando con, como ejemplo, las botellas de propano para barbacoas, un cliente no compra un tanque de propano nuevo (p. ej., un precio de 80 euros) cada vez, sino más bien compra un tanque por primera vez y luego obtiene una unidad rellena posteriormente (precio de 10-15 euros).

Los complejos de aminas metálicas se han estudiado en los últimos años y ha resultado ser una clase desafiante de material. En algunos casos, se requieren aditivos o una estructura interna de lámina metálica para obtener la transferencia de calor adecuada y es un hecho conocido que la red de cristales de sal puede expandirse, p. ej., por un factor de cuatro al absorber amoníaco.

La saturación o la resaturación del material de almacenamiento de amoníaco agotado en un contenedor metálico no se puede realizar prácticamente en el vehículo, ya que se necesita mucho más que unos pocos minutos para resaturarse (eliminación del calor de absorción por enfriamiento puede demorar varias horas) y requiere de amoníaco anhidro disponible junto al vehículo. En consecuencia, el cartucho agotado debe estar resaturado antes del próximo uso. Para minimizar el costo para el usuario final, el procedimiento de saturación/resaturación ha de ser eficiente y, lo que es más importante, permitir que el cartucho/unidad se use numerosas veces.

Al igual que en el caso de la recarga de baterías eléctricas, un aspecto importante de un procedimiento para recargar el cartucho es evitar la degradación de la unidad que con el tiempo haría que el cartucho fuera inutilizable. Un efecto físico observado que tiene un gran impacto en la durabilidad del cartucho es la expansión de la sal durante la saturación/resaturación. Esta expansión, que también se menciona en el documento WO 2010/025947 A1, conduce a fuerzas mecánicas elevadas que, a su vez, pueden deformar la pared metálica de los cartuchos o dañar una estructura interna para mejorar la transferencia de calor. Durante varios ciclos de relleno/desgasificación, la forma o el rendimiento del cartucho puede degradarse a un nivel en el que el cartucho se volverá inutilizable y la deformación hará que ya no se ajuste el volumen o el espacio de instalación destinado al cartucho. Estas fuerzas de expansión se pueden mitigar hasta cierto punto haciendo que la pared del cartucho sea muy gruesa o reduciendo significativamente la densidad de almacenamiento objetivo del material (p. ej., a menos del 50 % o 75% de la

densidad máxima teórica). Los cartuchos de pared gruesa se vuelven costosos y pesados, mientras que una reducción significativa en la densidad de almacenamiento objetivo (carga reducida de sal por unidad de volumen) hace que el cartucho no sea atractivo a nivel industrial como una unidad de transporte de amoníaco debido a la mala utilización del volumen general en el vehículo.

5 En consecuencia, se necesita una solución que permita una combinación de tres parámetros industrialmente importantes: alta densidad de almacenamiento, bajo peso y alta durabilidad (bajo costo de propiedad). A menos que los tres estén probados para un producto de almacenamiento de amoníaco, es difícil encontrar un lugar relevante en el mercado que permita capturar los enormes beneficios ambientales de poder dosificar gas de amoníaco directamente para una reducción óptima de NOx en RCS.

10 El documento WO 2014/023841 A1 describe una unidad para almacenar gas por absorción o adsorción con un elemento de almacenamiento que tiene un elemento compresible en contacto con el elemento de almacenamiento diseñado para deformarse bajo la acción de las cargas aplicadas por el elemento de almacenamiento durante las fases de almacenamiento y liberación de gas del almacenamiento.

15 El documento US 2011/0284121 A1 describe un método para saturar o re-saturar el almacenamiento de amoníaco capaz de absorber y desorber reversiblemente el amoníaco en uno o más contenedores de almacenamiento, en el que dicho material está parcial o totalmente agotado en amoníaco. El documento US 2013/0209316 A1 describe un método para estimar el grado de saturación de un material de almacenamiento de amoníaco sólido reversible en una unidad de almacenamiento.

Sumario de la invención

25 Se proporciona un método para controlar la magnitud de las fuerzas mecánicas ejercidas por un material de almacenamiento de amoníaco sólido en las paredes de un contenedor que mantiene el material de almacenamiento dentro de su volumen interior cuando el material de almacenamiento está saturado/resaturado con amoníaco dentro de dicho contenedor de almacenamiento de acuerdo con la reivindicación 1. El método comprende:

30 a. determinar un límite para la resistencia mecánica del contenedor en términos de una presión hidráulica, en adelante $P_{LÍMITE}$, o una fuerza hidráulica, en adelante $F_{LÍMITE}$, en su volumen interior bajo el cual las paredes del contenedor no sufren deformación plástica, o no sufren deformación de más del 110 %, 120 %, 150 % o 200 % de una deformación en un límite de fluencia de las paredes del contenedor;

35 b. utilizar una relación, entre
i. una temperatura para el procedimiento de saturación/resaturación de amoníaco del material de almacenamiento, en adelante T_{SAT} , y
ii. la presión hidráulica P_{MAT} , o la fuerza mecánica equivalente F_{MAT} generada por el material de almacenamiento durante la saturación/resaturación a dicha temperatura T_{SAT} ,

40 para identificar una temperatura mínima, en adelante T_{SATMIN} , del procedimiento de saturación/resaturación, en el que P_{MAT} , o F_{MAT} , ejercida por el material de almacenamiento se mantiene por debajo del límite de la resistencia mecánica en términos de $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$, del contenedor al llevar a cabo el procedimiento de saturación/resaturación a la temperatura T_{SAT} que cumple con la condición de $T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$, la relación se establece por un procedimiento de mapeo experimental en el que se obtienen los puntos de datos experimentales o por simulaciones informáticas.

45 Un método (no reivindicado) para diseñar un contenedor para alojar material de almacenamiento de amoníaco sólido en el que una temperatura de procedimiento para la saturación/resaturación de amoníaco T_{SAT} y una densidad objetivo del material de almacenamiento, D_{MAT} son fijas, y el resultado del método de diseño es un diseño de contenedor capaz de soportar una presión ejercida resultante del material, P_{MAT} , o fuerza F_{MAT} , sobre la saturación/resaturación de amoníaco. Una relación conocida entre D_{MAT} , T_{SAT} y P_{MAT} , o F_{MAT} , se utiliza para establecer un valor de P_{MAT} , o F_{MAT} , y este valor se utiliza para el diseño del contenedor de manera que su resistencia mecánica se mida en términos de un parámetro hidráulico límite $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$, bajo el cual las paredes del contenedor no sufren deformación plástica, o no sufren una deformación de más del 110 %, 120 %, 150 % o 200 % de una deformación en un límite de fluencia de las paredes del contenedor, es igual o supera el valor de P_{MAT} o F_{MAT} .

50 Un contenedor lleno de un material de almacenamiento de amoníaco sólido con una densidad de almacenamiento, D_{MAT} , capaz de desorber y absorber/reabsorber amoníaco, tiene una resistencia mecánica correspondiente a un parámetro de presión límite, $P_{LÍMITE}$, o parámetro de fuerza límite $F_{LÍMITE}$, en el que la presión, o fuerza, dentro del contenedor no sufre deformación plástica, o no sufre una deformación de más del 110 %, 120 %, 150 % o 200 % de una deformación en un límite de fluencia de las paredes del contenedor. El material de almacenamiento en el contenedor se llena con amoníaco mediante un procedimiento de saturación/resaturación en el que la saturación/resaturación del material de almacenamiento se realiza con el material de almacenamiento dentro del contenedor a una temperatura de procedimiento, T_{SAT} , cumpliendo la condición $T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$. T_{SATMIN} es una

temperatura mínima del procedimiento de saturación/resaturación en la que P_{MAT} , o F_{MAT} , ejercida por el material de almacenamiento se mantiene por debajo del límite para la resistencia mecánica en términos de $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$, del contenedor.

5 Una correlación entre una temperatura para el procedimiento de saturación/resaturación de amoníaco, T_{SAT} , de un material de almacenamiento de amoníaco y la presión hidráulica, P_{MAT} , o fuerza mecánica equivalente, F_{MAT} , generada por el material de almacenamiento durante la saturación/resaturación a dicha temperatura T_{SAT} , se utiliza para influir en el nivel de fuerza o presión ejercida por el material de almacenamiento al llevar a cabo la saturación/resaturación a una temperatura en la que la presión resultante, P_{MAT} o fuerza, F_{MAT} , ejercida por el
10 material de almacenamiento se mantiene por debajo de un límite bajo el cual el contenedor no sufre deformación plástica, o no sufre deformación de más del 110 %, 120 %, 150 % o 200 % de una deformación en un límite de fluencia de las paredes del contenedor.

15 Las características de la invención presentadas en la presente memoria son inherentes a los métodos divulgados o resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones y sus dibujos adjuntos.

Descripción general, también de realizaciones opcionales de la invención

20 Se observa que la presión y la fuerza están vinculadas de manera mecánica normal; es decir, la presión es la fuerza ejercida por unidad de área.

Se ha descubierto que las fuerzas creadas por la expansión de los cristales y, por lo tanto, las fuerzas mecánicas de los complejos de aminas metálicas mientras absorben/reabsorben el amoníaco, pueden describirse
25 conceptualmente como una presión hidráulica ejercida por un fluido. Más importante, y la clave de la presente invención, se ha descubierto que esta fuerza mecánica, F_{MAT} , o la presión hidráulica equivalente, P_{MAT} , está fuertemente correlacionada con el nivel de temperatura del material de almacenamiento de amoníaco durante su saturación o resaturación. Se observa que cuando aumenta la temperatura de saturación/resaturación, entonces se reduce la P_{MAT} .

30 Además, existe un vínculo entre las fuerzas (o presión) y la densidad del material, D_{MAT} , en la unidad que contiene o limita el material de almacenamiento de amoníaco. Un aumento en la densidad - todos los otros parámetros se mantuvieron idénticos - conduce a un potencial de mayor fuerza.

35 Aunque todavía no se dispone de una explicación científica concluyente, un razonamiento cualitativo detrás del descubrimiento de la presente invención es el siguiente: Los materiales como la mantequilla son muy rígidos a baja temperatura, pero se vuelven más suaves cuando aumenta la temperatura. Cuando el material es más suave, es difícil tener fuerzas de larga distancia creadas por el material. Si se empuja un tenedor hacia la mantequilla blanda (tibia), entra en la mantequilla con relativa facilidad. Si la mantequilla está muy fría, el tenedor apenas puede entrar
40 en la mantequilla, y empujar el tenedor hacia la mantequilla más bien resulta en que se mueve la mantequilla. Esta analogía puede utilizarse para explicar el presente descubrimiento. Cuando el material está caliente, las fuerzas locales de expansión de la estructura cristalina cuando absorbe amoníaco no se transfieren en una escala de longitud larga (centímetros) sino que se disipan localmente en el material en una escala de longitud mucho menor. Con un material más rígido, es decir, a temperaturas más bajas, las fuerzas pueden tener efectos a gran escala y,
45 por lo tanto, ejercer las fuerzas (o una presión correspondiente) a un nivel alto en las paredes del contenedor.

En la presente descripción, este aspecto se utiliza de manera innovadora y constructiva para lograr el objetivo de la invención: un método para obtener un producto robusto y duradero con propiedades y costos atractivos para el
50 cliente.

Se observa a partir de los resultados mostrados en la presente invención que los niveles adecuados de fuerzas reducidas del material (presión) se observan normalmente a temperaturas de saturación, T_{SAT} , por encima de la temperatura ambiente. Dado que el procedimiento de resaturación (o saturación) necesita un enfriamiento activo para realizar un procedimiento de saturación rápido y eficiente, normalmente se utilizaría el enfoque de "lo más frío posible" para acelerar el procedimiento de llenado. Al contrario de este enfoque intuitivo, el método de la presente invención tiene sus características más atractivas cuando el enfriamiento se realiza con un fluido caliente.
55

En la presente descripción, este aspecto se aplica para lograr una combinación de un cartucho de almacenamiento de amoníaco duradero con propiedades atractivas y un procedimiento de relleno rentable.
60

Cuando el material de almacenamiento de amoníaco se encuentra saturado/resaturado con amoníaco dentro de dicho contenedor de almacenamiento, el método comprende la reducción de las fuerzas de expansión de los complejos de aminas metálicas de almacenamiento de amoníaco sólido capaces de absorber y desorber el amoníaco de forma reversible cuando están confinados en uno o más contenedores de metal, en los que dicho material, cuando se somete a saturación o resaturación con amoníaco, se mantiene en condiciones de procedimiento que reducen la magnitud de las fuerzas de expansión a un nivel que elimina o reduce la deformación
65

del propio contenedor metálico que encapsula el material.

En algunas realizaciones, la determinación de T_{SATMIN} utiliza la correlación entre T_{SAT} y P_{MAT} , o F_{MAT} , y también incluye una correlación con la densidad del material de almacenamiento de amoníaco D_{MAT} en el que D_{MAT} se calcula basándose en que el material de almacenamiento de amoníaco está completamente saturado con amoníaco.

En algunas realizaciones, se utiliza un medio de enfriamiento líquido durante la saturación/resaturación, y hay un límite superior en T_{SAT} , por razones prácticas, definido por el punto de ebullición del medio de enfriamiento (T_{PEME} , punto de ebullición del medio de enfriamiento), de modo que $T_{PEME} \geq T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$. Por ejemplo, T_{PEME} es de unos 100 °C.

En otras realizaciones, el material de almacenamiento de amoníaco se enfría durante el procedimiento de saturación/resaturación mediante un medio de enfriamiento gaseoso. El procedimiento de saturación/resaturación a la temperatura T_{SAT} cumple con la condición $T_{PEME} \geq T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$, en el que T_{PEME} es un límite superior de la temperatura a la cual se realiza el procedimiento de saturación/resaturación enfriado por el medio de enfriamiento gaseoso. Por ejemplo, también en ese caso, T_{PEME} puede ser de aproximadamente 100 °C.

En algunas realizaciones, el método se basa en una resistencia mecánica ($P_{LÍMITE}$, $F_{LÍMITE}$) que se deriva de los objetivos de la legislación oficial, como el objetivo incluido en el documento de estandarización de las Naciones Unidas ST/SG/AC.10/C.3/88, 12 de diciembre 2013, "Report of the Sub-Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods on its forty-fourth session", Capítulo 3.3, de acuerdo con el cual cada receptáculo que contenga amoníaco adsorbido o absorbido deberá soportar la presión generada a 85 °C con una expansión volumétrica no mayor que 0,1 %, en el que la presión a una temperatura de 85 °C es inferior a 12 bar. Por ende, en algunas de estas realizaciones, el contenedor de almacenamiento de amoníaco tiene una resistencia mecánica que permite al contenedor soportar la presión generada por el amoníaco desorbido a 85 °C con una expansión volumétrica no mayor que 0,1 % en volumen.

En algunas realizaciones, $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$, y posteriormente T_{SATMIN} , se determinan a partir de:

- a. tener un diseño de contenedor existente disponible,
- b. saber a partir del diseño existente el valor de $P_{LÍMITE}$ o $F_{LÍMITE}$, o usar (i) la práctica de ingeniería mecánica convencional, (ii) mediciones de presión hidráulica, o (iii) simulaciones mecánicas para identificar el valor de $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$,
- c. utilizar el $P_{LÍMITE}$ o $F_{LÍMITE}$, conocido o identificado, para determinar la densidad de carga D_{MAT} y la condición de saturación/resaturación $T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$, o $T_{PEME} \geq T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$, para evitar que P_{MAT} , o F_{MAT} , excedan $P_{LÍMITE}$ o $F_{LÍMITE}$.

En algunas realizaciones, el procedimiento de determinación de T_{SATMIN} incluye un procedimiento de mapeo experimental en el que se obtienen puntos de datos experimentales para establecer una relación o correlación empírica entre la variable dependiente y la variable independiente T_{SAT} . El procedimiento de mapeo comprende:

- a. preparar al menos una muestra de material de almacenamiento de amoníaco;
- b. llevar a cabo experimentos de desorción y resaturación de amoníaco en un soporte de muestra capaz de medir P_{MAT} ejercida por el material en las paredes del soporte de muestra cuando el material sufre una saturación/resaturación, dicho procedimiento se realiza a diferentes niveles de temperatura T_{SAT} ;
- c. utilizar los puntos de datos experimentales para generar una función o una fórmula de interpolación $P_{MAT} = f(T_{SAT})$, o $F_{MAT} = f(T_{SAT})$.

Alternativamente, en algunas realizaciones, en las que se tienen en cuenta las diferentes densidades D_{MAT} , el procedimiento para determinar T_{SATMIN} incluye un procedimiento de mapeo experimental en el que se obtienen puntos de datos experimentales para establecer una relación o correlación empírica entre la variable dependiente P_{MAT} o F_{MAT} , y las variables independientes T_{SAT} y D_{MAT} . El procedimiento de mapeo comprende:

- a. preparar al menos una muestra de material de almacenamiento de amoníaco con una densidad D_{MAT} conocida;
- b. llevar a cabo experimentos de desorción y resaturación de amoníaco en un soporte de muestra capaz de medir P_{MAT} ejercida por el material en las paredes del soporte de muestra cuando el material está en procedimiento de saturación/resaturación, realizándose dicho procedimiento a diferentes niveles de temperatura T_{SAT} ;
- c. utilizar los puntos de datos experimentales para generar una función o una fórmula de interpolación $P_{MAT} = f(T_{SAT}, D_{MAT})$, o $F_{MAT} = f(T_{SAT}, D_{MAT})$, en el caso en el que se midan muestras con diferentes densidades D_{MAT} .

En una variante de las realizaciones mencionadas anteriormente, el procedimiento de determinación de T_{SATMIN} se realiza mediante la creación de la relación entre P_{MAT} , o F_{MAT} , y T_{SAT} , y opcionalmente D_{MAT} a través de simulaciones informáticas que utilizan parámetros que describen el material de almacenamiento de amoníaco, el amoníaco en sí y el material en forma saturada. Dichos parámetros describen el estado del material en forma saturada e insaturada, la

influencia de estos parámetros como una función de la temperatura y con la entrada de la densidad del material, el modelo puede estimar o predecir el nivel de la variable dependiente, P_{MAT} , (o F_{MAT}) basado en las variables de entrada como densidad, parámetros de material y temperatura de saturación. Dicho modelo informático puede estructurarse de diferentes maneras y un ejemplo es utilizar la simulación tradicional del método de elementos finitos (MEF).

Puede ser ventajoso aumentar la temperatura T_{SAT} significativamente por encima de T_{SATMIN} para compensar un diseño de cartucho relativamente débil, o cuando una alta densidad sea atractiva, o en el caso de que la duración del procedimiento de saturación sea de menor o ninguna importancia.

Incluso si se puede obtener una reducción de fuerzas muy alta a temperaturas superiores a 60-80 °C, puede ser ventajoso mantener una temperatura más baja (más cercana a T_{SATMIN}) en la que la reducción de fuerzas sea suficiente, permitiendo así un mejor gradiente térmico entre el material de almacenamiento que absorbe el amoníaco cuando se somete a la presión P_{SAT} para disminuir la duración del procedimiento. Normalmente, la presión del gas de amoníaco, P_{SAT} , debe ser al menos lo suficientemente alta para dar un gradiente correspondiente a al menos 10 °C de diferencia con respecto a la temperatura de equilibrio del material de almacenamiento cuando se expone a la presión P_{SAT} . Ejemplo: a 55 °C, la presión de desorción de equilibrio del amoníaco del material de almacenamiento sólido es aprox. 2,5 bar (para $SrCl_2$) y el uso de $P_{SAT} = 2,5$ bar daría una tasa de absorción igual a cero, ya que no hay fuerza motriz para la absorción y, por lo tanto, no se puede eliminar el calor.

La condición del procedimiento, T_{SAT} y la densidad objetivo del material de almacenamiento, D_{MAT} , se fijan inicialmente, p. ej., de acuerdo con los requisitos de hardware existentes, y el resultado es un diseño de contenedor capaz de soportar la presión o fuerza ejercida resultante del material, P_{MAT} o F_{MAT} , sobre la saturación/resaturación de amoníaco:

- a. conocer la temperatura T_{SAT} y la densidad objetivo del material de almacenamiento, D_{MAT} ;
- b. utilizar una relación conocida entre D_{MAT} , T_{SAT} y P_{MAT} , o F_{MAT} , para establecer un valor de P_{MAT} , o F_{MAT} , y utilizar este valor para el diseño del contenedor de tal manera que su resistencia mecánica se mida en términos de un parámetro hidráulico límite P_{LIMITE} , o F_{LIMITE} , bajo los cuales las paredes del contenedor no sufren deformación plástica, o no sufren una deformación de más del 110 %, 120 %, 150 % o 200 % de la deformación en el límite de fluencia de las paredes del contenedor, es igual o supera el valor de P_{MAT} o F_{MAT} .

El contenedor para almacenar un material de almacenamiento de amoníaco sólido con una densidad de almacenamiento, D_{MAT} , capaz de desorber y (re)absorber amoníaco, puede tener una resistencia mecánica correspondiente a un parámetro de presión límite, P_{LIMITE} , o el parámetro de fuerza límite F_{LIMITE} , en el cual la presión, o fuerza, dentro del contenedor, no sufre deformación plástica, o no sufre una deformación superior al 110 %, 120 %, 150 % o 200 % de la deformación en el límite de fluencia de las paredes del contenedor. El material de almacenamiento en el contenedor ha sido llenado con amoníaco mediante un procedimiento de saturación/resaturación en el que se ha realizado la saturación/resaturación del material de almacenamiento con el material de almacenamiento dentro del contenedor a una temperatura de procedimiento, T_{SAT} , cumpliendo con la condición $T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$, en la que T_{SATMIN} es la temperatura mínima de un procedimiento de saturación/resaturación en la que P_{MAT} , o F_{MAT} , ejercida por el material de almacenamiento se mantiene por debajo del límite de la resistencia mecánica en términos de P_{LIMITE} , o F_{LIMITE} , del contenedor.

La correlación o relación entre una temperatura para el procedimiento de saturación/resaturación de amoníaco, T_{SAT} y, opcionalmente, también la densidad de almacenamiento, D_{MAT} , de un material de almacenamiento de amoníaco, y la presión hidráulica, P_{MAT} , o fuerza mecánica equivalente, F_{MAT} , generada por el material de almacenamiento durante la saturación/resaturación a dicha temperatura T_{SAT} , se utiliza para el diseño o fabricación de contenedores que almacenan un material capaz de absorber amoníaco, más específicamente, para influir en el nivel de fuerza o presión ejercida por el material de almacenamiento llevando a cabo la saturación/resaturación a una temperatura en la que la presión resultante, P_{MAT} o fuerza, F_{MAT} , ejercida por el material de almacenamiento se mantiene por debajo de un límite bajo el cual el contenedor no sufre deformación plástica, o no sufre deformación de más del 110 %, 120 %, 150 % o 200 % de la deformación en el límite de fluencia de las paredes del contenedor.

Se observa que los métodos descritos en la presente memoria también son ventajosos para preparar el producto inicial, es decir, un contenedor/cartucho que se carga con amoníaco por saturación *in situ* del material de almacenamiento. Al evitar todas las condiciones de procedimiento complicadas mencionadas en el documento WO 2010/025947 A1, la presente invención permite la producción simplificada de un cartucho saturado *in situ* en el que el material de almacenamiento aún no saturado se coloca dentro del cartucho antes de una primera saturación y se satura por primera vez dentro de la cápsula (metal).

Breve descripción de los dibujos

Ahora se describen realizaciones a modo de ejemplo, también con referencia a los dibujos adjuntos, en los que

La Fig. 1 muestra la presión de expansión del material, P_{MAT} , durante la saturación de amoníaco representada

- La Fig. 2 muestra puntos de datos y una correlación del modelo resultante entre P_{MAT} y diferentes combinaciones de T_{SAT} y D_{MAT} ;
- La Fig. 3 muestra la deformación normalizada de un contenedor de almacenamiento de amoníaco frente al número de ciclos de resaturación;
- La Fig. 4 muestra una ilustración de la deformación elástica y plástica;
- La Fig. 5 muestra un ejemplo de un procedimiento para el material de almacenamiento de resaturación con amoníaco dentro de contenedores con control apropiado de T_{SAT} ;
- La Fig. 6 muestra un ejemplo de un método de simulación informáticas para establecer una relación entre P_{MAT} , o F_{MAT} , y T_{SAT} y, en su caso, D_{MAT} , para determinar T_{SATMIN} .

Descripción de ejemplos

El nivel de temperatura, T_{SAT} , está determinado por la temperatura del medio de enfriamiento, ya que los cartuchos generan calor cuando el amoníaco está absorbiéndose. Es posible elegir diferentes medios de enfriamiento mientras se sigue cumpliendo con T_{SATMIN} .

La Fig. 1 muestra la presión de expansión del material, P_{MAT} , durante la saturación de amoníaco representada en función de la temperatura del medio de enfriamiento, T_{SAT} , durante la saturación de una muestra de material mantenida en un contenedor capaz de controlar la presión de expansión. La presión mecánica ejercida por el material depende fuertemente de la temperatura, T_{SAT} . Las mediciones se realizan para la misma muestra pero variando las presiones de saturación de gas amoníaco P_{SAT} . Esto muestra que el efecto de P_{MAT} es fuertemente un efecto de la temperatura y no de la presión del gas amoníaco.

Por ende, la Fig. 1 muestra los puntos de datos y una correlación empírica (basada en los puntos de datos) entre la temperatura T_{SAT} para el procedimiento de saturación/resaturación de amoníaco del material de almacenamiento, y la presión hidráulica P_{MAT} (la fuerza mecánica equivalente F_{MAT} se podría utilizar en una forma equivalente) generada por el material de almacenamiento durante la saturación/resaturación a dicha temperatura T_{SAT} .

Con un límite dado para la resistencia mecánica del cartucho dado en términos de $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$, bajo el cual las paredes del cartucho no sufren deformación plástica, o no sufren deformación de más del 110 %, 120 %, 150 % o 200 % de la deformación en el límite de fluencia de las paredes del contenedor, se utiliza una correlación de este tipo para identificar una temperatura mínima T_{SATMIN} del procedimiento de saturación/resaturación en el que P_{MAT} , o F_{MAT} , ejercida por el material de almacenamiento se mantiene por debajo del límite para la resistencia mecánica, del cartucho. Una vez hallada T_{SATMIN} , el procedimiento de saturación/resaturación se lleva a cabo a una temperatura que cumple con la condición $T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$.

Alternativamente, la temperatura T_{SAT} con la que se realiza la saturación/resaturación se puede predeterminar y fijar. En este caso, la correlación del tipo mostrado en la Fig. 1 y descrita anteriormente se utiliza para el diseño de un cartucho para el material de almacenamiento de amoníaco sólido capaz de resistir una presión ejercida resultante del material, P_{MAT} o fuerza F_{MAT} . La relación entre T_{SAT} , y P_{MAT} , o F_{MAT} , se utiliza para encontrar el valor de P_{MAT} , o F_{MAT} , que corresponde al valor dado de T_{SAT} . Este valor encontrado de P_{MAT} , o F_{MAT} , se utiliza para el diseño del cartucho, de modo que la resistencia mecánica del cartucho se mide en términos de un parámetro hidráulico límite $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$, bajo el cual las paredes del cartucho no sufren deformación plástica, o no sufrir deformación de más del 110 %, 120 %, 150 % o 200 % de la deformación en el límite de fluencia de las paredes del contenedor, es igual o superior al valor de P_{MAT} o F_{MAT} .

La Fig. 2 muestra los puntos de datos y una correlación empírica de modelo resultante entre P_{MAT} y T_{SAT} similar a la Fig. 1, sin embargo, para diferentes densidades de material de almacenamiento de amoníaco D_{MAT} , siendo D_{MAT} un parámetro en la representación de P_{MAT} como una función de T_{SAT} de la Fig. 2 para cuatro niveles diferentes de D_{MAT} , etiquetado como "A" a "D" ($A \approx 1,0 \text{ g/cm}^3$, $B \approx 1,13 \text{ g/cm}^3$, $C \approx 1,25 \text{ g/cm}^3$ y $D \approx 1,3 \text{ g/cm}^3$). El material de almacenamiento de amoníaco en forma desgasificada es SrCl_2 , y $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ en forma completamente saturada. Como punto de referencia, la densidad se calcula cuando el material está en su forma saturada. Para cada nivel de densidad hay una fuerte correlación con T_{SAT} . La ecuación del modelo que mejor describe los datos del modelo experimental realizado en pequeñas muestras de material es de la forma $P_{MAT} = A \cdot \exp(B \cdot T_{SAT} + C \cdot D_{MAT})$, pero se contempla cualquier tipo de representación matemática que ofrezca una buena representación de los datos. Se hacen tres ilustraciones, etiquetadas como $P_{LÍMITE-1}$, $P_{LÍMITE-2}$ y $P_{LÍMITE-3}$, en el que un cierto $P_{LÍMITE-3}$ está vinculado a otra densidad D_{MAT} que la de $P_{LÍMITE-1}$ y $P_{LÍMITE-2}$, y como resultado la temperatura de saturación requerida, T_{SATMIN} , se encuentra en el eje X. Para asegurarse de que P_{MAT} no exceda $P_{LÍMITE}$, se puede ver que T_{SAT} debe ser igual o mayor que T_{SATMIN} , es decir, $T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$.

Con un límite dado para la resistencia mecánica del cartucho dado en términos de $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$, bajo el cual las paredes del cartucho no sufren deformación plástica, o no sufren deformación de más del 110 %, 120 %, 150 % o 200 % de la deformación en el límite de fluencia de las paredes del contenedor y una de densidad objetivo D_{MAT} dada del material de almacenamiento de amoníaco en el cartucho, se utiliza una correlación de este tipo para identificar una temperatura mínima T_{SATMIN} del procedimiento de saturación/resaturación en el que P_{MAT} , o F_{MAT} ,

ejercida por el material de almacenamiento se mantiene por debajo del límite de resistencia mecánica del cartucho. Una vez encontrada T_{SATMIN} para $P_{LÍMITE}$ y D_{MAT} dadas, el procedimiento de saturación/resaturación se lleva a cabo a una temperatura que cumple con la condición $T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$.

5 Alternativamente, la temperatura T_{SAT} a la cual método se realiza puede ser predeterminada y fijada. Si también se proporciona una de las diversas densidades objetivo disponibles D_{MAT} de material de almacenamiento de amoníaco en el cartucho, la correlación del tipo mostrado en la Fig. 2 y descrita anteriormente se utiliza para el diseño de un cartucho para el material de almacenamiento de amoníaco sólido capaz de soportar una la presión ejercida resultante del material, P_{MAT} , o fuerza F_{MAT} . La relación entre T_{SAT} , D_{MAT} y P_{MAT} , o F_{MAT} , se utiliza para encontrar el
10 valor de P_{MAT} , o F_{MAT} , que corresponde a los valores dados de T_{SAT} y D_{MAT} . El valor determinado de P_{MAT} , o F_{MAT} , se utiliza para el diseño del cartucho, de modo que la resistencia mecánica del cartucho se mide en términos de un parámetro hidráulico límite $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$, bajo el cual las paredes del cartucho no sufren deformación plástica, o no sufren deformaciones de más del 110 %, 120 %, 150 % o 200 % de la deformación en el límite de fluencia de las paredes del contenedor, es igual o superior al valor de P_{MAT} o F_{MAT} .

15 La Fig. 3 muestra una prueba de las características de la presente invención. Se muestran los datos de los cartuchos que se someten a ciclos consecutivos de desgasificación de NH_3 y de resaturación de NH_3 . En este ejemplo, los cartuchos sometidos a ensayo son cilíndricos y están hechos de aluminio. En el diseño específico utilizado en estos cartuchos, los tapones terminales representan el punto más débil y están diseñados para resistir al menos una presión de gas de 1,7 MPa sin deformación plástica (es decir, $P_{LÍMITE} = 1,7$ MPa), correspondiente a $P_{LÍMITE-2}$ de la Fig. 2. La densidad del material de almacenamiento de amoníaco es de aprox. 1,13 g/cm³ en este ejemplo, que se supone que corresponde a D_{MAT-A} en la Fig. 2. Así pues, se puede ver en la figura 2 que el análisis da T_{SATMIN} a aprox. 38 °C. En el procedimiento de resaturación convencional, la presión del gas amoníaco fue de aprox. 7-8 bar, y se mantuvo un medio de enfriamiento de agua a aproximadamente 20 °C ($T_{SAT} \approx 20$ °C) para tener un enfriamiento rápido mediante la eliminación del calor de absorción de amoníaco del cartucho, es decir, por debajo de T_{SATMIN} (≈ 38 °C). Se observa a partir de los ensayos que incluso cuando estas unidades se operan constantemente a una presión mucho más baja que $P_{LÍMITE} = 1,7$ MPa (presión de desorción para desgasificación: 2-4 bar; correspondiente a 0,2-0,4 MPa; presión de saturación = 7-8 bar, correspondiente a 0,7-0,8 MPa), el cartucho se deforma inelásticamente incluso después de unos pocos ciclos de saturación, y los cartuchos ya no se pueden utilizar incluso antes de alcanzar, p. ej., diez recargas, ya que ya no caben en el volumen de instalación. Esto se muestra para dos unidades diferentes del mismo tipo.

Aplicando el método de la presente invención a este ejemplo (*viz.*, a un cartucho del mismo tipo relleno con el mismo material de almacenamiento con la misma densidad, es decir, la misma T_{SATMIN}), se ha descubierto lo siguiente: Se ha realizado el mismo ensayo, sin embargo, con los medios de enfriamiento mantenidos a aproximadamente 55 °C ($T_{SAT} \approx 55$ °C), es decir, por encima de $T_{SATMIN} \approx 38$ °C). La parte inferior del gráfico en la figura 3 muestra los ciclos de desgasificación/llenado cuando se cumple con el procedimiento y la restricción de diseño de acuerdo con el método de la presente invención. Se ve que el cumplimiento de la condición del procedimiento de saturación (triángulos) elimina la deformación plástica masiva observada después de algunos ciclos con el método convencional (los puntos cuadrados huecos y rellenos).

La Figura 4 muestra una ilustración a modo de ejemplo de la relación entre la distorsión (deformación) y la tensión en un miembro metálico, p. ej., un contenedor. La deformación plástica (también conocida como "deformación inelástica") de un contenedor ocurre cuando la tensión creada por el material produce una distorsión en la pared del contenedor que excede el nivel en el llamado límite de fluencia: el material se deforma (distorsiona) debido a la tensión (creada por F_{MAT} , o P_{MAT}). Cuando $T_{SAT} > T_{SATMIN}$, la tensión creada por el material se reduce y el contenedor permanece en el área de deformación elástica.

Como se muestra esquemáticamente en la Fig. 4, en el régimen de deformación elástica, la relación entre la tensión y la distorsión es casi lineal, mientras que en el régimen de deformación plástica, la relación tensión-distorsión se vuelve casi plana (lo que significa que el material continúa deformándose incluso si la tensión no se incrementa). La transición entre la relación lineal y la plana tiene generalmente una pendiente que cambia continuamente; es decir, el cambio de pendiente no es abrupto, sino que se extiende sobre un intervalo de tensión finita. El "límite de fluencia" se define como la tensión a la que un material comienza a deformarse plásticamente; más específicamente, el límite de fluencia suele ser justo antes de la transición de la parte lineal a la parte plana de la relación (cuando se mira en la dirección de la tensión creciente).

En algunas realizaciones descritas en la presente memoria, el límite para la resistencia mecánica del contenedor en términos de presión, $P_{LÍMITE}$, o la fuerza, $F_{LÍMITE}$, se define como la presión, o la fuerza, en el volumen interior del contenedor bajo el cual las paredes del contenedor no sufren deformación plástica; es decir, no hay deformación más allá del límite de fluencia.

En otras realizaciones, sin embargo, un pequeño grado de deformación plástica es aceptable; es decir, una tensión más allá del límite de fluencia en la transición al régimen de deformación plástica plana antes de que se vuelva completamente plana. En estas realizaciones, la resistencia mecánica del contenedor en términos de presión, $P_{LÍMITE}$ o fuerza, $F_{LÍMITE}$, se define como la presión o fuerza, que no causa deformación más allá de un punto en la región de

transición del diagrama de tensión-distorsión que se conoce como "deformación plástica máxima aceptable", o "M_{DP}". El punto M_{DP} se define como el grado máximo de deformación plástica que es aceptable para un contenedor determinado, después de lo cual ya no se ajusta a la aplicación física para la cual está destinado. Idealmente, no hay deformación plástica (como se indica en el párrafo anterior) pero en algunas circunstancias especiales se puede aceptar un grado menor de deformación plástica; en tales casos, el parámetro M_{DP} puede ser 110, 120, 150 o 200 % de la distorsión (= deformación) en el límite de fluencia. Por ejemplo, si un contenedor de muestra de 100 mm de diámetro puede deformarse elásticamente en 0,5 mm justo por debajo del límite de fluencia (lo que significa que todavía volvería a su forma normal), entonces M_{DP} en este caso a una tensión del 200 % de la tensión en el límite de fluencia sería de 1 mm como máximo, y el diámetro máximo resultante sería de 101 mm.

La Figura 5 muestra un ejemplo de la resaturación de una pluralidad de contenedores llenos en su interior con material de almacenamiento de amoníaco del tipo descrito anteriormente. Los recipientes de almacenamiento se sumergen en un canal lleno de medios de enfriamiento (p. ej., agua fría) y, por lo tanto, se enfrían con los medios de enfriamiento. La temperatura del medio de enfriamiento se controla con un dispositivo adecuado para el control de la temperatura del medio para alcanzar una temperatura de saturación objetivo T_{SAT}, p. ej., un sensor para medir la temperatura del medio de enfriamiento y un controlador de retroalimentación que compara la temperatura medida con una temperatura objetivo y ajusta la temperatura, o el flujo, del medio de enfriamiento para contrarrestar cualquier diferencia entre la temperatura medida y la temperatura objetivo. Se pueden aplicar métodos comunes para crear el movimiento del medio de enfriamiento para aumentar la transferencia de calor del contenedor que se está saturando, tal como crear activamente la circulación del medio de enfriamiento en el canal por medio de una bomba o propelente. El amoníaco se suministra como gas presurizado al interior de los contenedores de almacenamiento.

La Figura 6 muestra un diagrama de un método de simulación para estimar o predecir la relación entre T_{SAT}, D_{MAT} y la presión resultante P_{MAT} (o F_{MAT}). Los parámetros relevantes que describen el amoníaco y el material de almacenamiento de amoníaco (con/sin amoníaco absorbido), denominados "entrada termodinámica", y las variables independientes, así como la densidad, D_{MAT} del material de almacenamiento de amoníaco, se introducen en un modelo informático como una simulación del método de elemento finito (MEF). Por ejemplo, el modelo informático genera P_{MAT} (o F_{MAT}) como una función de T_{SAT} y D_{MAT} dada. Esto permite que se identifique una temperatura mínima T_{SATMIN} del procedimiento de saturación/resaturación en el que P_{MAT} (o F_{MAT}) ejercida por el material de almacenamiento se mantiene por debajo del límite para la resistencia mecánica en términos de P_{LÍMITE}, o F_{LÍMITE}, del contenedor.

Otros ejemplos

EJEMPLO 1: Procedimiento para determinar las fuerzas de saturación a varias temperaturas y encontrar una temperatura de saturación mínima T_{SATMIN} para un cartucho dado

Para determinar la relación entre la temperatura, la densidad del material y las fuerzas de saturación del material de almacenamiento de amoníaco, se realizaron varios experimentos siguiendo un procedimiento general:

Se cargó una masa predeterminada de polvo seco de SrCl₂ en un volumen del reactor, que luego se cerró. Se determinó que la masa de SrCl₂ produce una cierta densidad, D_{MAT}, después de la saturación de SrCl₂ con amoníaco. Se determinó multiplicando la densidad por el volumen del reactor y dividiendo por la masa molar de Sr(NH₃)₈Cl₂ totalmente saturado y multiplicando por la masa molar de SrCl₂.

El reactor cerrado se evacuó para eliminar el aire ambiente y luego se sometió a una presión de gas amoníaco. La captación de amoníaco fue seguida pesando el reactor y de esta manera se aseguró que el SrCl₂ estuviera completamente saturado por amoníaco. Durante la captación, se midió la fuerza de saturación de SrCl₂ que actúa en un extremo del reactor utilizando una celda de carga. La temperatura de las paredes del reactor se controló activamente utilizando elementos Peltier.

Después de completar la saturación, el reactor se calentó y la presión en la salida se fijó justo por encima de la presión ambiente para desgasificar el amoníaco del reactor. El material se desgasificó durante un tiempo fijo antes de que se aplicara nuevamente una presión de amoníaco para resaturar el material. De esta manera, una muestra podría reciclarse varias veces y la medición de la fuerza podría realizarse para varios puntos de temperatura.

Para crear el mapa completo de la fuerza para varias temperaturas y densidades, el reactor se cargó varias veces con varias masas de SrCl₂ cicladas cada una en varios puntos de temperatura.

Este procedimiento podría realizarse para cualquier material relevante capaz de absorber el amoníaco de manera reversible. Otros ejemplos de materiales de almacenamiento de amoníaco adecuados son CaCl₂, BaCl₂ o cualquier otro complejo de aminas metálicas en forma pura o como una mezcla de sales. La fórmula típica para los complejos de aminas metálicas es: M(NH₃)_XH_Y en la que M es un ion metálico, X es el número de coordinación para el amoníaco (de 0 a 8 o incluso 12 en algunas sales), H es un haluro (p. ej., ion cloruro) e Y es el número de iones haluro en el complejo. En forma saturada, las sales de SrCl₂ y CaCl₂ absorben 8 moléculas de amoníaco (Sr(NH₃)₈Cl₂ o Ca(NH₃)₈Cl₂).

Con un límite dado para la resistencia mecánica del cartucho dado en términos de $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$, bajo el cual las paredes del cartucho no sufren deformación plástica, o no sufren deformación de más del 110 %, 120 %, 150 % o 200 % de la deformación en el límite de fluencia de las paredes del contenedor y una densidad objetivo D_{MAT} dada del material de almacenamiento de amoníaco en el cartucho, se utiliza una relación de este tipo para identificar una temperatura mínima del procedimiento de saturación/resaturación en el que se realiza P_{MAT} , o F_{MAT} , ejercida por el material de almacenamiento, se mantiene por debajo del límite de resistencia mecánica del cartucho. Una vez hallada T_{SATMIN} para $P_{LÍMITE}$ y D_{MAT} dadas, el procedimiento de saturación/resaturación se lleva a cabo a una temperatura que cumple con la condición $T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$.

EJEMPLO 2: Encontrar un espesor de pared de metal basado en una saturación fija, temperatura y densidad de material de almacenamiento.

Se ha establecido un procedimiento de llenado para rellenar los cartuchos a una temperatura de 20 °C. La densidad del material de almacenamiento de amoníaco dada es de 1.175 g/cm³, lo que da una presión de material $P_{MAT} = 3,2$ MPa. El cartucho es cilíndrico, con un diámetro exterior de 178 mm debido a los requisitos de espacio disponible en ciertos vehículos en el mercado. Se decide hacer el cartucho a partir de una carcasa de aleación de aluminio embutido. Después del embutido, la aleación de aluminio tiene un límite elástico de 170 MPa; el "límite elástico", o "límite de fluencia" se define como la tensión a la que un material comienza a deformarse plásticamente. Antes del límite de fluencia, el material se deformará elásticamente y volverá a su forma original cuando se elimine la tensión aplicada. Una vez que se pasa el límite de fluencia, una determinada cantidad de fracción de la deformación será permanente y no reversible.

El espesor mínimo de la carcasa del cilindro ahora se puede determinar mediante la suposición de paredes delgadas:

$$t = \frac{\sqrt{\frac{Pd^2}{\sigma} + d^2} - d}{2} = \frac{\sqrt{\frac{3,2MPa \cdot (178mm)^2}{170MPa} + (178mm)^2} - 178mm}{2} = 0,83 \text{ mm}$$

EJEMPLO 3:

Dada una cierta presión de diseño y temperatura de diseño, la tensión permitida (del material del recipiente) y el radio requerido del recipiente (del volumen), un enfoque común es el diseño mediante un método de reglas, siguiendo las reglas de diseño como el código ASME para calderas y recipientes a presión; ASME Sección VIII División 1.

El código de diseño de ASME da para un diseño de paredes delgadas $R/t \geq 10$ (R = radio del recipiente, t = espesor de la pared) las siguientes fórmulas de diseño para el requisito de espesor mínimo de pared de la carcasa cilíndrica.

Considerando la tensión circunferencial:

$$t = \frac{P \cdot R_o}{S \cdot E + 0,4 \cdot P}$$

Teniendo en cuenta la tensión longitudinal:

$$t = \frac{P \cdot R_o}{2 \cdot S \cdot E + 1,4 \cdot P}$$

- t = espesor de la pared (in.)
- P = Presión de diseño (psi)
- R_o = Radio exterior (in.)
- S = Tensión admisible (psi)
- E = Factor de eficiencia de la junta de soldadura

De manera similar, la presión permitida se puede calcular utilizando el código ASME y el diseño por el método de reglas. Dada la temperatura de diseño, la tensión admisible (del material del recipiente), el radio del recipiente (del volumen) y el espesor de la pared, las siguientes fórmulas proporcionan la presión máxima permitida. Considerando la tensión circunferencial:

$$P = \frac{S + E \cdot t}{R_o - 0,4 \cdot t}$$

Considerando la tensión longitudinal:

5

$$P = \frac{2 \cdot S + E \cdot t}{R_o - 1,4 \cdot t}$$

A modo de ejemplo, la presión permisible basada en el material y la geometría del recipiente dado se calcula para una carcasa cilíndrica de aluminio de pared delgada embutida.

10

$t = 3 \text{ mm} = 0,118 \text{ in}$

$R_o = 98 \text{ mm} = 3,504 \text{ in}$

$S = 133,3 \text{ MPa} = 16437,6 \text{ psi}$ (basado en el límite elástico de la aleación de aluminio a 170 MPa, y un factor de seguridad de normalmente 1,5 de acuerdo con el código ASME)

$E = 1$

15

Presión admisible basada en la tensión circunferencial:

$$P = \frac{16437,6 \text{ psi} + 1 \cdot 0,118 \text{ in}}{3,504 \text{ in} - 0,4 \cdot 0,118 \text{ in}} = 561,6 \text{ psi} = 3,9 \text{ Mpa}$$

Presión admisible basada en la tensión longitudinal:

20

$$P = \frac{2 \cdot 16437,6 \text{ psi} + 1 \cdot 0,118 \text{ in}}{3,504 \text{ in} - 1,4 \cdot 0,118 \text{ in}} = 1163,0 \text{ psi} = 8,0 \text{ Mpa}$$

Tomando el valor más bajo de los cálculos anteriores, se obtiene una presión admisible de 3,9 MPa.

25

Además, hay, como se ha mencionado anteriormente, un factor de seguridad de diseño de 1,5 en el cálculo. Esto conduce a una presión admisible $P_{\text{LÍMITE}}$ de $3,9 \text{ MPa} / 1,5 = 2,6 \text{ MPa}$. Utilizando la correlación de la figura 2 para una densidad de DMAT-C, se obtiene un valor de la temperatura mínima T_{SATMIN} en la cual se llevará a cabo el procedimiento de saturación/resaturación de aprox. $40 \text{ }^\circ\text{C}$ para este valor específico de D_{MAT} .

REIVINDICACIONES

1. Un método de control de la magnitud de fuerzas mecánicas ejercidas por un material de almacenamiento de amoníaco sólido en las paredes de un contenedor que contiene el material de almacenamiento en el interior de su volumen interior cuando el material de almacenamiento sufre una saturación/resaturación con amoníaco en el interior de dicho contenedor de almacenamiento, comprendiendo dicho método:
- a. determinar un límite para la resistencia mecánica del contenedor en términos de una presión hidráulica, en adelante $P_{LÍMITE}$, o una fuerza hidráulica, en adelante $F_{LÍMITE}$, en su volumen interior bajo la cual las paredes del contenedor no sufren deformación plástica, o no sufren deformación de más del 200 % de una deformación en un límite de fluencia de las paredes del contenedor;
 - b. utilizar una relación entre
 - i. una temperatura para el procedimiento de saturación/resaturación de amoníaco del material de almacenamiento, en adelante T_{SAT} , y
 - ii. la presión hidráulica P_{MAT} , o una fuerza mecánica equivalente F_{MAT} generada por el material de almacenamiento durante una saturación/resaturación a dicha temperatura T_{SAT} ,
 para identificar una temperatura mínima, en adelante T_{SATMIN} , del procedimiento de saturación/resaturación, en el que P_{MAT} , o F_{MAT} , ejercida por el material de almacenamiento se mantiene por debajo del límite de la resistencia mecánica en términos de $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$, del contenedor al llevar a cabo el procedimiento de saturación/resaturación a la temperatura T_{SAT} que cumple con la condición de $T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$, la relación se establece por un procedimiento de mapeo experimental en el que se obtienen los puntos de datos experimentales o por simulaciones informática.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de almacenamiento tiene una densidad, en adelante D_{MAT} , en el que en la determinación de T_{SATMIN} , además de utilizar la relación entre T_{SAT} y P_{MAT} , o F_{MAT} , también se tiene en cuenta una relación con la densidad D_{MAT} del material de almacenamiento, ya que una densidad D_{MAT} más elevada conduce generalmente a fuerzas mecánicas más elevadas ejercidas por el material de almacenamiento de amoníaco sólido en las paredes del contenedor, en el que D_{MAT} se refiere a la densidad del material de almacenamiento de amoníaco completamente saturado con amoníaco.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el material de almacenamiento de amoníaco se enfría durante el procedimiento de saturación/resaturación mediante un medio de enfriamiento líquido que tiene un punto de ebullición, y en el que el procedimiento de saturación/resaturación a la temperatura T_{SAT} cumple con la condición $T_{PEME} \geq T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$, en el que T_{PEME} es el punto de ebullición del medio de enfriamiento.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el material de almacenamiento de amoníaco se enfría durante el procedimiento de saturación/resaturación mediante un medio de enfriamiento gaseoso, y en el que el procedimiento de saturación/resaturación a la temperatura T_{SAT} cumple con la condición $T_{PEME} \geq T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$, en el que T_{PEME} es un límite superior de la temperatura a la cual se realiza el procedimiento de saturación/resaturación enfriado por el medio de enfriamiento gaseoso.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en el que T_{PEME} es 100 °C.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenedor tiene una resistencia mecánica que permite al contenedor soportar la presión generada por el amoníaco desorbido a 85 °C con una expansión volumétrica no más de 0,1 % en volumen.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la presión generada por el amoníaco desorbido del material de almacenamiento a 85 °C es de 12 bar.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el que $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$, y posteriormente T_{SATMIN} se determinan a partir de:
- a. tener un diseño de contenedor existente disponible,
 - b. saber a partir del diseño existente el valor de $P_{LÍMITE}$ o $F_{LÍMITE}$, o utilizar (i) la práctica de ingeniería mecánica convencional, (ii) mediciones de presión hidráulica, o (iii) simulaciones mecánicas para identificar el valor de $P_{LÍMITE}$, o $F_{LÍMITE}$, y
 - c. utilizar $P_{LÍMITE}$ o $F_{LÍMITE}$, conocido o identificado, para determinar la densidad de carga D_{MAT} y la condición de saturación/resaturación $T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$, o $T_{PEME} \geq T_{SAT} \geq T_{SATMIN}$, para evitar que P_{MAT} , o F_{MAT} , excedan $P_{LÍMITE}$ o $F_{LÍMITE}$.
9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el procedimiento de determinación de T_{SATMIN} incluye un procedimiento de mapeo experimental en el que se obtienen puntos de datos experimentales para establecer empíricamente la relación entre la variable dependiente P_{MAT} y la variable

independiente T_{SAT} , comprendiendo dicho procedimiento:

- 5
 - a. preparar al menos una muestra de material de almacenamiento de amoníaco;
 - b. llevar a cabo una desorción de amoníaco y experimentos de resaturación en un soporte de muestra capaz de medir P_{MAT} ejercida por el material en las paredes del soporte de muestra cuando el material sufre una saturación/resaturación, realizándose dicho procedimiento a diferentes niveles de temperatura T_{SAT} ;
 - c. utilizar los puntos de datos experimentales para generar una función o una fórmula de interpolación $P_{MAT} = f(T_{SAT})$, o $F_{MAT} = f(T_{SAT})$.
- 10 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en el que el procedimiento de determinación de T_{SATMIN} incluye un procedimiento de mapeo experimental en el que se obtienen puntos de datos experimentales para establecer empíricamente la relación entre la variable dependiente P_{MAT} o F_{MAT} y las variables independientes T_{SAT} y D_{MAT} , comprendiendo dicho procedimiento:
 - 15
 - a. preparar al menos una muestra de material de almacenamiento de amoníaco con una densidad conocida D_{MAT} ;
 - b. llevar a cabo experimentos de desorción y resaturación de amoníaco en un soporte de muestra capaz de medir P_{MAT} ejercida por el material en las paredes del soporte de muestra cuando el material sufre una saturación/resaturación, realizándose dicho procedimiento a diferentes niveles de temperatura T_{SAT} ;
 - 20
 - c. utilizar los puntos de datos experimentales para generar una función o una fórmula de interpolación $P_{MAT} = f(T_{SAT}, D_{MAT})$, o $F_{MAT} = f(T_{SAT}, D_{MAT})$, en el caso en el que se midan muestras con diferentes densidades D_{MAT} .
 - 25 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el procedimiento de determinación de T_{SATMIN} se realiza creando la relación entre P_{MAT} , o F_{MAT} , y T_{SAT} a través de simulaciones informáticas utilizando parámetros que describen el material de almacenamiento de amoníaco, el propio amoníaco y el material de almacenamiento en forma saturada.
 - 30 12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en el que el procedimiento de determinación de T_{SATMIN} se realiza creando la relación entre P_{MAT} , o F_{MAT} , y T_{SAT} y D_{MAT} a través de simulaciones informáticas utilizando parámetros que describen el material de almacenamiento de amoníaco, el propio amoníaco y el material de almacenamiento en forma saturada.
 - 35 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el límite para la resistencia mecánica del contenedor en términos de presión hidráulica P_{LIMITE} o de fuerza hidráulica F_{LIMITE} en su volumen interior es el límite por debajo del cual las paredes del contenedor no sufren deformación de más del 110 %, 120 % o 150 % de la deformación en el límite de fluencia de las paredes del contenedor.

Presión de expansión de sal vs. temperatura del procedimiento de relleno

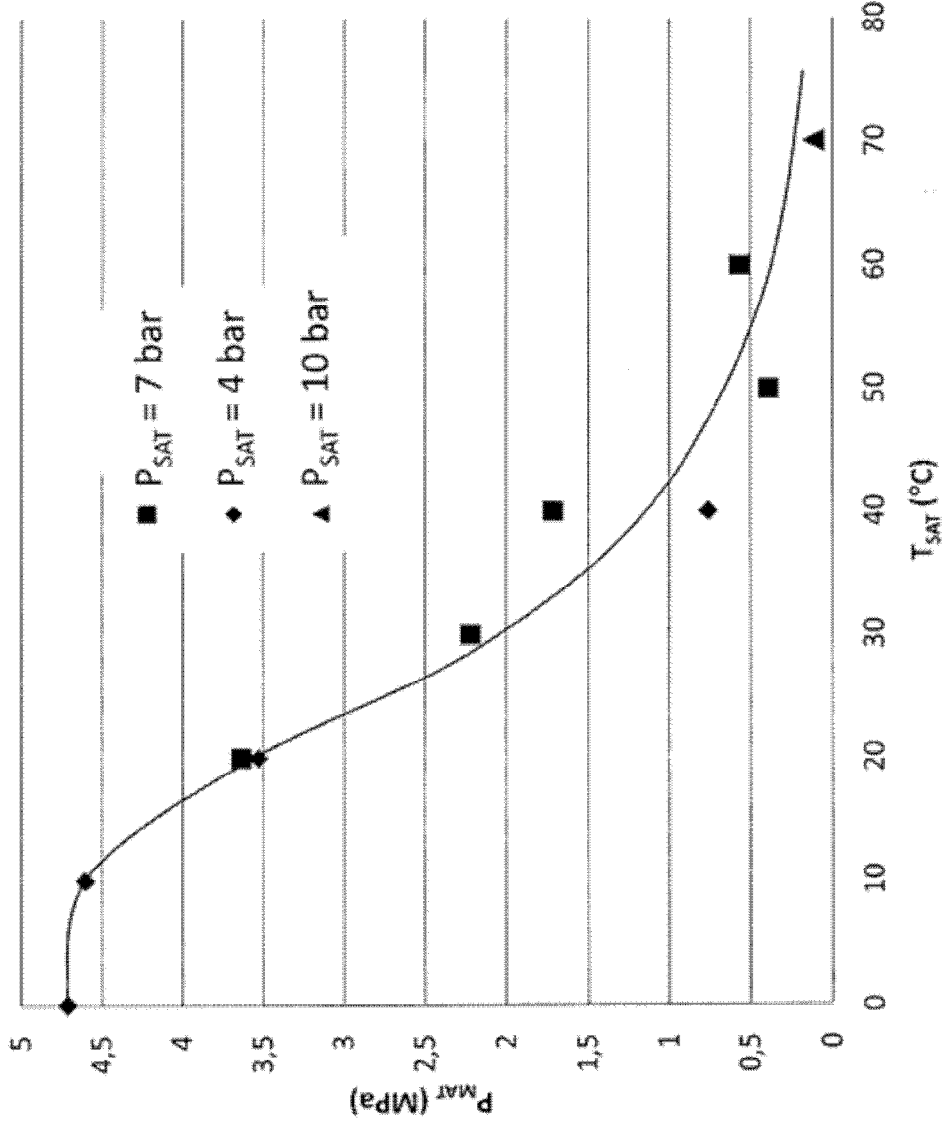


Fig. 1

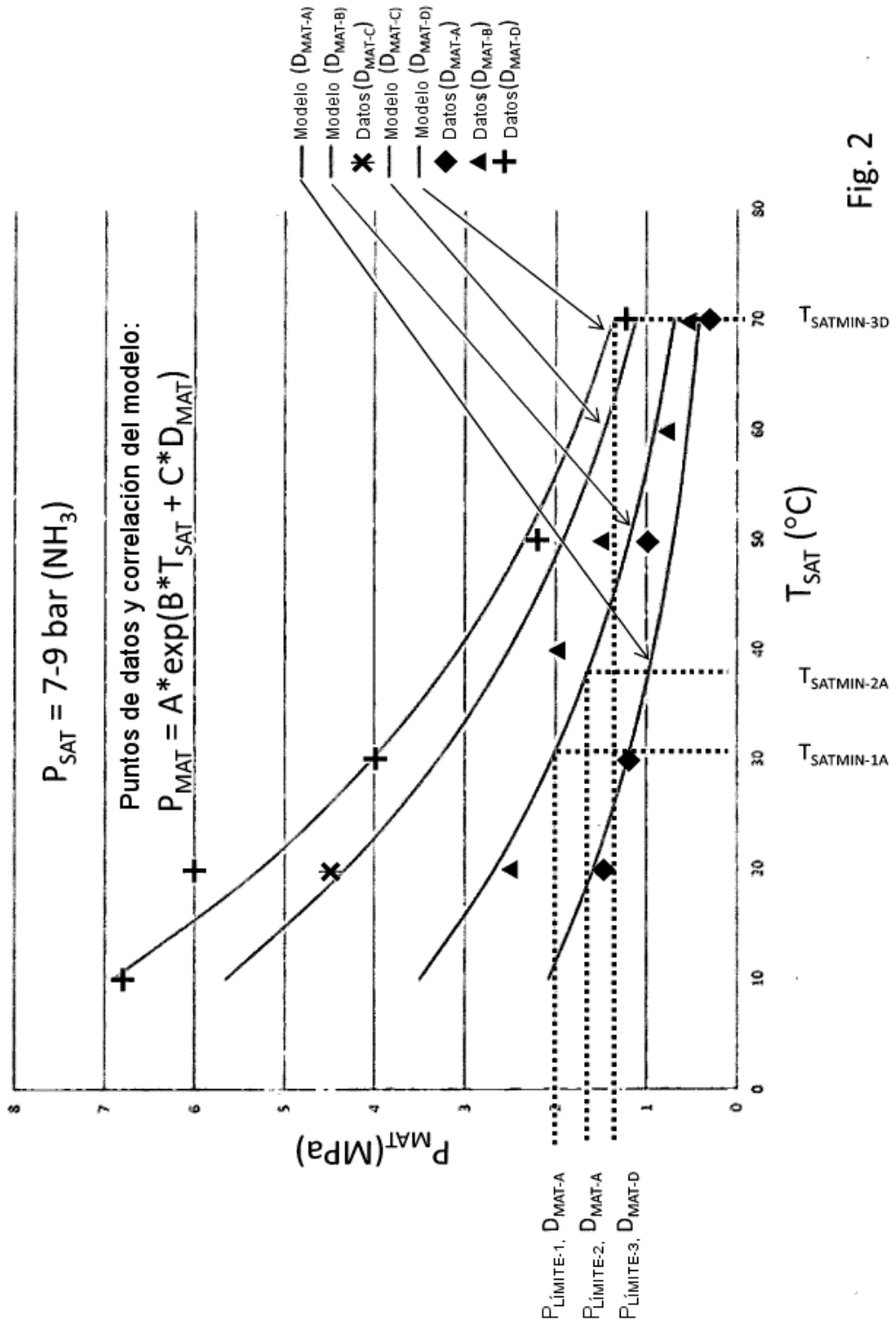


Fig. 2

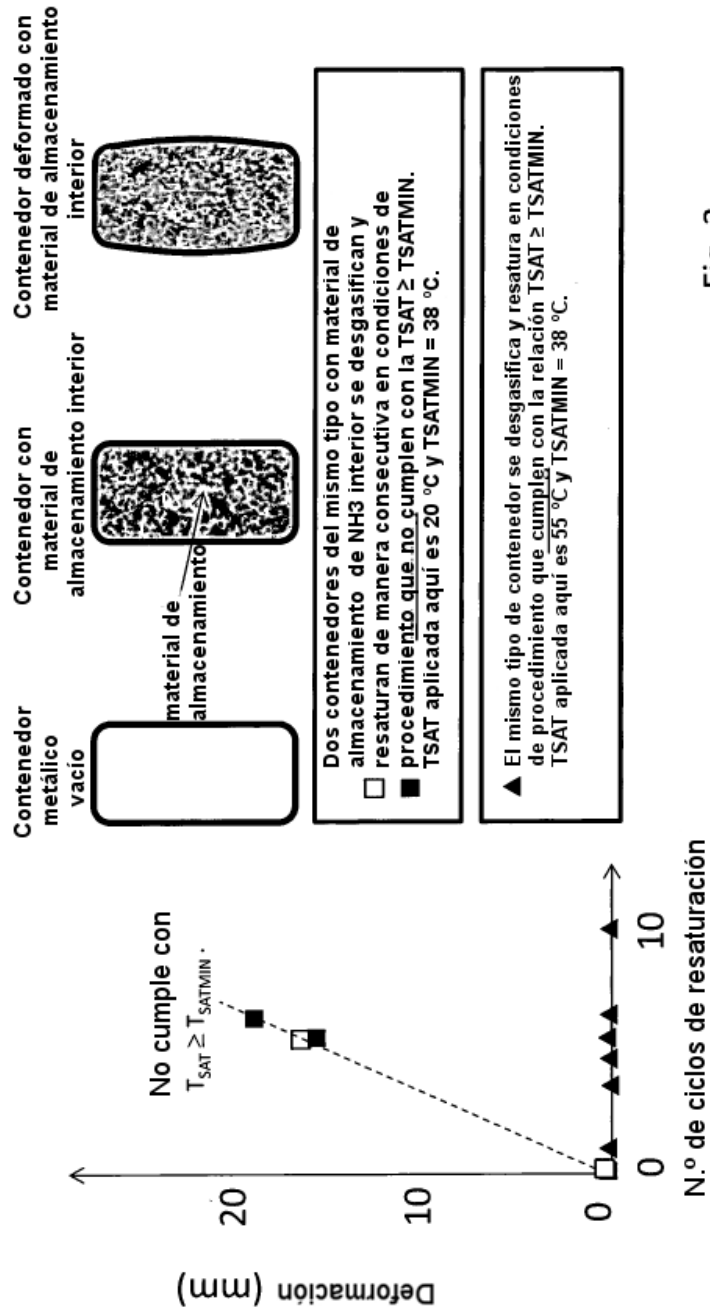


Fig. 3

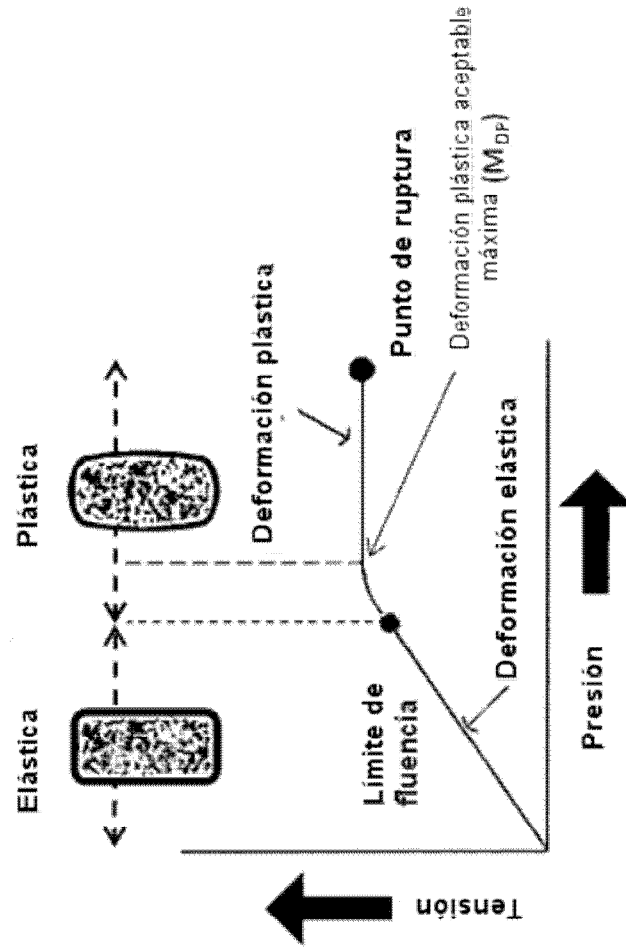


Fig. 4

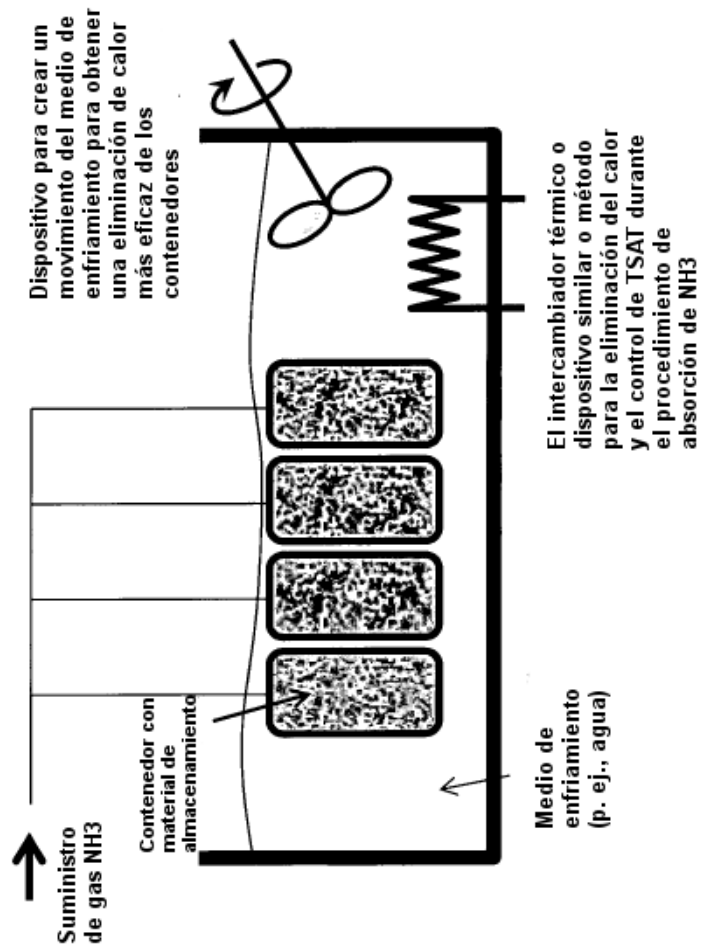


Fig. 5

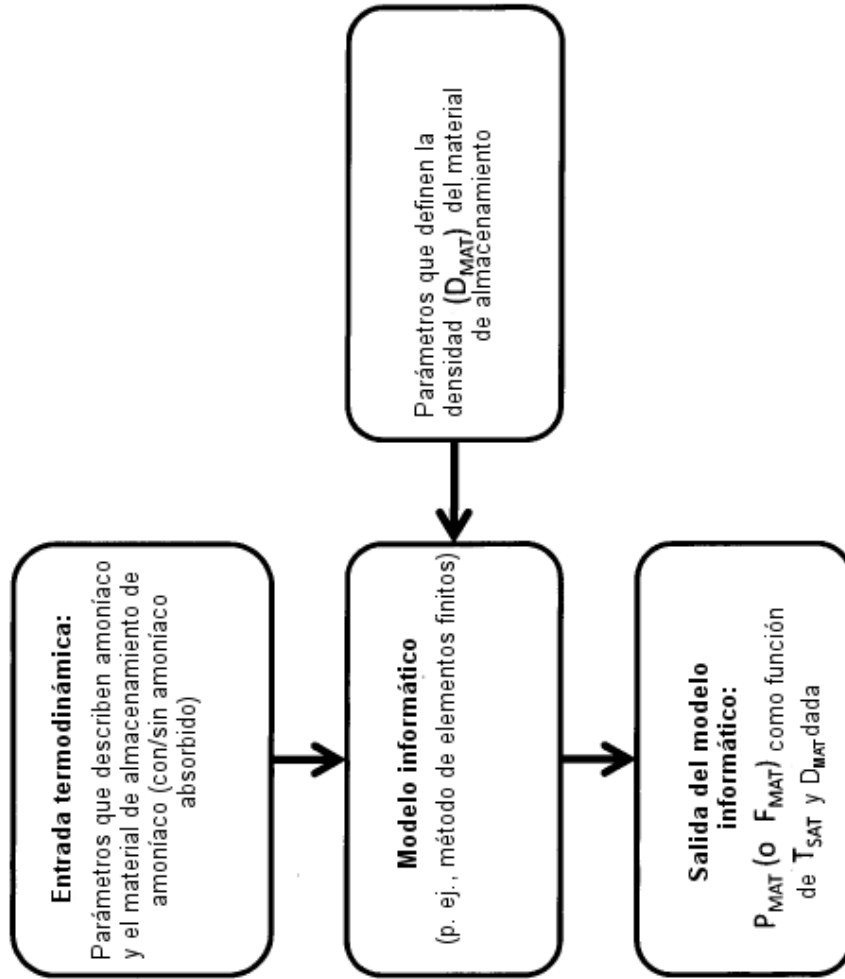


Fig. 6