



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111699153 A

(43)申请公布日 2020.09.22

(21)申请号 201980012453.7

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(22)申请日 2019.02.18

代理人 郭广迅

(30)优先权数据

1802554.4 2018.02.16 GB

(51)Int.Cl.

G01B 3/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 19/00(2006.01)

2020.08.07

B01J 7/02(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B01J 8/00(2006.01)

PCT/GB2019/050421 2019.02.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/158940 EN 2019.08.22

(71)申请人 水道6有限公司

地址 英国剑桥

(72)发明人 G·伊万诺夫 J·库克

S·亚历桑德罗

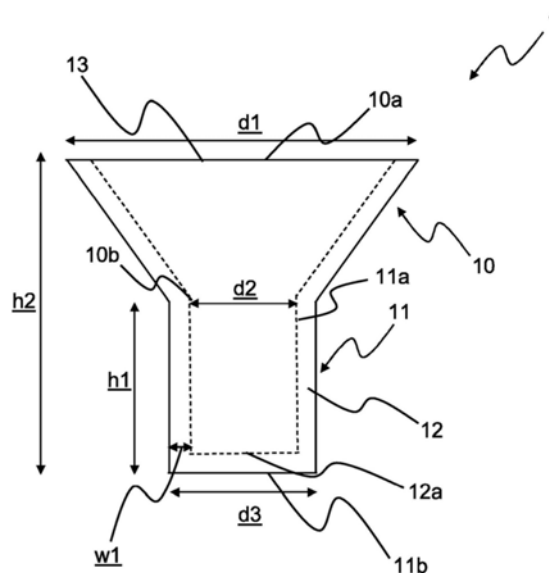
权利要求书2页 说明书9页 附图6页

(54)发明名称

热管理

(57)摘要

一种使硅与水反应产生氢的方法,该方法包括将含硅组合物放置在反应容器中,并使含硅组合物与水接触,该反应容器包括反应物接触表面,该反应物接触表面包括具有热导率TC1的导热第一区域和具有热导率TC2的绝热第二区域,并且其中TC1>TC2。还公开了一种用于硅和水的反应的容器(1),容器(1)具有反应物接触表面,反应物接触表面由具有相对高的热导率(TC W/m·K)的第一材料(2,图2)形成或包含具有相对高的热导率(TC W/m·K)的第一材料(2,图2),并且包含具有相对低的热导率10(TC2 W/m·K)的第二材料(12)。



1. 一种使硅与水反应以产生氢的方法,所述方法包括:
  - (i) 将含硅组合物放置在反应容器中,所述反应容器包括反应物接触表面,所述反应物接触表面包括具有热导率TC1的导热第一区域和具有热导率TC2的绝热第二区域,并且其中 $TC1 > TC2$ ;
  - (ii) 使所述含硅组合物与水接触。
2. 根据权利要求1的方法,包括将所述含硅组合物放置在所述绝热的第二区域上。
3. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述导热第一区域基本上不与所述含硅组合物接触。
4. 根据任一项前述权利要求的方法,其中,所述导热区域包含表现出在 $25^{\circ}\text{C}$ 下大于 $5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 的热导率(TC1),例如在 $25^{\circ}\text{C}$ 下大于 $10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 的热导率的材料。
5. 根据任一项前述权利要求的方法,其中,所述导热区域包含金属、或金属的混合物、或合金。
6. 根据任一项前述权利要求的方法,其中,所述导热区域包含不锈钢。
7. 根据任一项前述权利要求的方法,其中,所述绝热区域包含表现出在 $25^{\circ}\text{C}$ 下小于 $5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 的热导率(TC2),例如在 $25^{\circ}\text{C}$ 下小于4、3、2或 $1\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 的热导率的材料。
8. 根据任一项前述权利要求的方法,其中,所述绝热区域包含陶瓷、或聚合物、或塑料材料。
9. 根据任一项前述权利要求的方法,其中,所述第一区域(TC1)和所述第二区域(TC2)的热导率之差为在 $25^{\circ}\text{C}$ 下大于 $5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ,例如热导率之差为在 $25^{\circ}\text{C}$ 下大于 $10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。
10. 一种用于硅和水的反应的反应容器,所述反应容器具有底壁和外围壁,所述反应容器具有反应物接触表面,所述反应物接触表面由具有相对高的热导率(TC1  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )的第一材料形成或包含具有相对高的热导率(TC1  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )的第一材料,并且包含具有相对低的热导率(TC2  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )的第二材料,热导率之差(TC1-TC2)大于 $5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ,并且其中,在使用中,在水和硅位于反应容器内的情况下,将第一材料放置成使得其与水接触。
11. 根据权利要求10的容器,其中,TC1大于 $10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ,并且TC2为 $5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 或更小。
12. 一种反应容器,其包括反应物接触表面,所述反应物接触表面包括导热第一区域和绝热第二区域,所述第一区域表现出在 $25^{\circ}\text{C}$ 下大于 $10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 的热导率,并且所述第二区域表现出在 $25^{\circ}\text{C}$ 下小于 $5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 的热导率,所述第一区域和第二区域的热导率之差为在 $25^{\circ}\text{C}$ 下大于 $5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。
13. 根据权利要求10、11或12的容器,其中,所述底壁或底壁和所述外围壁或外围壁提供所述反应物接触表面。
14. 根据权利要求13的容器,其中,所述底壁包括所述绝热第二区域。
15. 根据权利要求10、11、13或14的容器,其中,所述侧壁包括所述导热第一区域。
16. 根据权利要求10、11、13至15中任一项的容器,其中,在使用中,所述侧壁基本上不与反应物硅接触。
17. 根据权利要求10、11、13至16中任一项的容器,其中,在使用中,所述底壁与硅和水两者接触。
18. 根据权利要求10至17中任一项的容器,其中,所述第一导热区域包含金属、或金属的混合物、或合金。

19. 根据权利要求10至18中任一项的容器,其中,所述第一导热区域包含不锈钢。
20. 根据权利要求10至19中任一项的容器,其中,所述绝热第二区域包含表现出在25°C下小于 $5\text{W/m}\cdot\text{K}$ 的热导率(TC2),例如在25°C下小于 $1\text{W/m}\cdot\text{K}$ 的热导率的材料。
21. 根据权利要求10至20中任一项的容器,其中,所述绝热区域包含陶瓷、或聚合物、或塑料材料。
22. 根据权利要求10至21中任一项的容器,其中,所述第一区域和所述第二区域的热导率之差为在25°C下大于5、6、7、8、9或 $10\text{W/m}\cdot\text{K}$ ,例如热导率之差为在25°C下大于 $10\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。
23. 根据权利要求10至22中任一项的容器,其中,所述反应物接触表面包括插入物。
24. 根据权利要求23的容器,其中,所述插入物是金属插入物。
25. 根据权利要求10至22的容器,其中,所述绝热第二区域包括插入物、涂层、平台或衬里。

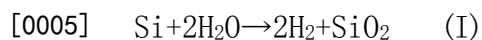
## 热管理

[0001] 本发明一般地涉及化学反应的热管理。更具体地,尽管不是排他地,本发明涉及用以产生氢的硅与水之间的反应的热管理。

[0002] 多年来,许多人一直致力于减少世界对化石燃料的依赖。这至少部分是由化石燃料的生产和燃烧对环境的有害影响所驱动。氢已被证明是具有高热值的清洁和可再生能源载体。这使得氢能够找到作为另外产生有害废物的非可再生能源如化石燃料的可行替代品的应用。然而,尽管按每重量计,与石油相比,氢能量丰富,但按每体积计,氢却相对能量贫乏。此外,氢气作为燃料的可携带性是有问题的,需要在高压下大量运输。这些问题共同阻碍了“氢经济”作为“化石燃料经济”的可行替代(和/或代替)的发展。

[0003] 为了寻求解决与氢有关的问题,已经提出了用于储存和运输氢的替代方法。一种这样的方法需要使用能反应形成氢的能量载体。已经提出,硅可以提供能量载体,并且提出其可以通过与水反应而用于产生氢气。

[0004] 已知硅的水解按照以下反应产生氢:



[0006] 例如,在US20150266729A1中描述了使用硅以产生氢,其中描述了组合物的开发,该组合物包含非钝化硅、分散试剂、分散剂和用于与水反应以产生氢的胶体稳定剂。

[0007] 能够针对特定应用控制和调整制氢速率是有用的。例如,在一段短时间内,即数分钟内而不是数小时内,产生大量氢可能是有利的。同样重要的是能够由硅和水的混合物中产生良好的氢收率,从而硅和水的运输不浪费,并且氢可以用作燃料。

[0008] 硅与水的反应是高度放热的(在RT下为 $-339\text{kJ mol}^{-1}$ )。随着反应的进行,控制体系的温度对于确保反应平稳进行至关重要。如果反应温度太高,则水反应物将转化为蒸汽。由于几个原因,在反应中产生蒸汽是有害的。首先,减少体系的液相中的水量,这减少了可与硅反应的水的量,并因此降低氢收率。其次,蒸汽的产生进一步增加体系内的压力,导致高的峰值压力值,反应容器必须被设计成可以承受该高的峰值压力值。被额定至较高压力的反应容器通常比那些被额定至较低压力的反应容器更重和/或更昂贵。因此,较高的反应压力需要使用更重和/或更昂贵的反应容器,这是不利的。

[0009] 因此,反应的热管理对反应动力学,即反应速率,和热力学,即,使反应开始并进行完成的活化能,有影响。

[0010] 因此,本发明的第一个非排他性目的是提供一种反应容器,该反应容器能够管理硅与水之间的反应温度,以便以适当的反应速率产生足够收率的氢。

[0011] 因此,本发明的第一方面提供一种使硅与水反应以产生氢的方法,该方法包括:

[0012] (i) 将含硅组合物放置在反应容器中,所述反应容器包括反应物接触表面,所述反应物接触表面包括相对导热第一区域和相对绝热第二区域;

[0013] (ii) 使所述含硅组合物与水接触。

[0014] 降低反应的峰值温度的策略是使用更大体积的水。水具有高的比热容,且因此能够吸收随着反应的进行而产生的热。然而,如果使用过多的水,则反应的温度将不能充分升高以达到有用的氢产生速率。令人惊讶地,我们已经发现反应的温度可以通过使用反应容

器的导热区域和绝热区域得到充分地 and 适当地控制。

[0015] 含硅组合物可位于绝热的第二区域上。可提供温度为0至40°C,例如0至30°C的水。水可能未被加热。

[0016] 令人惊讶地发现,上述方法为硅与水的反应期间的热传递提供最佳条件。导热材料的区域随着反应的进行从反应中移除热,这防止峰值温度和峰值压力变得太高。同时,绝热材料的区域防止随着反应的进行从反应中移除过量的热。这允许温度升高到足够的值,以有用的速率发生氢产生。

[0017] 本发明的第二方面提供一种用于硅和水的反应的反应容器,该反应容器具有底壁和由其延伸的外围壁,该反应容器具有反应物接触表面,该反应物接触表面由具有相对高的热导率( $TC1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ )的第一材料形成或包含具有相对高的热导率( $TC1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ )的第一材料,并包含具有相对低的热导率( $TC2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ )的第二材料,热导率之差( $TC1-TC2$ )大于 $5\text{W/m} \cdot \text{K}$ ,并且其中,在使用中,在水和硅位于反应容器内的情况下,将第一材料放置成使得其与水接触。

[0018] 优选地,将第一材料放置成使得其主要与水而不是与硅接触。由于硅具有比水更高的密度,因此硅通常将停留在反应容器的底部。因此,将第一材料放置在远离底壁的位置处,例如放置在底壁的外围,确保在使用中第一材料与水接触,而至少基本上不与硅接触。

[0019] 本发明的另一方面提供一种反应容器,其包括反应物接触表面,所述反应物接触表面包括导热第一区域和绝热第二区域,所述第一区域表现出在25°C下 $5\text{W/m} \cdot \text{K}$ 或 $10\text{W/m} \cdot \text{K}$ 以上的热导率,并且第二区域表现出在25°C下 $5\text{W/m} \cdot \text{K}$ 以下的热导率,例如在25°C下4、3、2、 $1\text{W/m} \cdot \text{K}$ 以下的热导率,第一区域和第二区域的热导率之差在25°C下大于 $5\text{W/m} \cdot \text{K}$ 。

[0020] 第一区域可包含表现出在25°C下大于 $7.5\text{W/m} \cdot \text{K}$ ,优选在25°C下大于8、9或 $10\text{W/m} \cdot \text{K}$ 的热导率的材料。所述第一区域可包含金属、或金属的混合物、或合金。一般地,金属表现出在25°C下5至 $450\text{W/m} \cdot \text{K}$ 的热导率。例如,取决于组成,不锈钢表现出在25°C下12至 $45\text{W/m} \cdot \text{K}$ 的热导率。在一个实施方案中,导热区域可包含不锈钢316,其在100°C下的热导率为 $16.3\text{W/m} \cdot \text{K}$ 。

[0021] 第二区域可包含表现出在25°C下小于4、3或 $2\text{W/m} \cdot \text{K}$ 的热导率,优选在25°C下小于 $1\text{W/m} \cdot \text{K}$ 的热导率的材料。例如,第二区域可以是或可以包含聚合物,例如热固性聚合物,例如PTFE(聚四氟乙烯)。PTFE表现出在25°C下 $0.25\text{W/m} \cdot \text{K}$ 的热导率。供选择地,第二区域可由陶瓷材料制成,陶瓷材料例如玻璃陶瓷如由美国纽约的康宁公司以商品名Macor (RTM) 出售并由英国伯明翰的Precision Ceramics分销的玻璃陶瓷,其主要由55%的氟金云母和45%的硼硅酸盐玻璃组成(在25°C下的热导率为 $1.5\text{W/m} \cdot \text{K}$ )。可以使用的其他陶瓷包括堇青石(在25°C下的热导率为 $3.0\text{W/m} \cdot \text{K}$ )、莫来石(在25°C下的热导率为 $3.5\text{W/m} \cdot \text{K}$ )、滑石(在25°C下的热导率为 $2.9\text{W/m} \cdot \text{K}$ )、氧化锆(在25°C下的热导率为 $2.7\text{W/m} \cdot \text{K}$ )。在实施方案中,由于陶瓷材料的物理性质,例如熔点,因此陶瓷材料可能是优选的。也可使用具有适当热导率的其他材料。

[0022] 第一区域和第二区域的热导率之差为在25°C下大于 $2\text{W/m} \cdot \text{K}$ ,并且优选在25°C下大于 $10\text{W/m} \cdot \text{K}$ 。选择用于第一区域的材料的一个因素是其热容量。有利的是,使用每克材料具有相对高的热容量值的材料,以确保相对较低质量的散热器能够吸收相应量的热。

[0023] 第一区域可包含表现出大于 $0.1\text{J g}^{-1}\text{C}^{-1}$ 的比热容,例如大于0.2、0.3、 $0.4\text{J g}^{-1}$

$^{\circ}\text{C}^{-1}$ 的比热容的材料。在一个实施方案中,第一相对导热的区域可包含比热容为 $0.50\text{J g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 的不锈钢316。

[0024] 反应物接触表面可包括底壁和/或侧壁。侧壁可包括第一或所述第一相对导热的区域。底部可包括第二或所述第二相对绝热的第二区域。

[0025] 在使用中,侧壁可以至少主要地与反应物水接触。底部可以与两种主要反应物,即硅和水两者接触。例如,硅可位于底部上。

[0026] 反应物接触表面可限定反应物体积。反应物(水和硅)的总体积可使得水接触第一相对导热的区域,但硅不接触第一相对导热的区域。

[0027] 侧壁从底部延伸。第一相对导热的区域可以与底部邻接或可以与底部分离。第一相对导热的区域可以被放置和与底部隔开第一距离,使得在将水添加到硅中时,水不接触或仅稍微接触第一相对导热的区域。随着反应的进行以及随着氢产生,水的有效体积将增加,从而提高了容器内的水位并使更多的水与第一相对导热的区域接触。例如,导热区域可以是杆,该杆突出到被反应物占据的体积中。

[0028] 底部可包括位于反应容器内的衬里的一部分。衬里可包含聚合物,例如热固性聚合物,例如PTFE(聚四氟乙烯)。衬里可以包括任何合适的形状,例如,衬里可以是圆柱形的。衬里可包括封闭或密封端和/或开口端。底壁可包括衬里的封闭或密封端。开口端可向外逐渐变细,例如以限定漏斗。

[0029] 底部可包括反应容器衬里,例如陶瓷或塑料反应容器衬里的封闭或密封端。在实施方案中,底部的最大横向尺寸(例如直径)可以为50至110mm,例如,最大横向尺寸(例如直径)为60至100mm,或者最大横向尺寸(例如直径)为70至90mm,例如最大横向尺寸(例如直径)为80或83mm。

[0030] 底壁和/或侧壁的尺寸取决于硅和水之间反应的规模。底壁和侧壁的尺寸必须足以容纳反应物硅和水。然而,底壁和/或侧壁的尺寸不能太大以防止水接触反应物硅,即,如果水填充水平太低。

[0031] 导热第一区域可以是插入物。插入物可以用作散热器,即,用于将热能从反应物转移走的部件。插入物可以位于反应容器内,和/或位于反应容器衬里内。插入物可以是圆柱形的,例如环形的。插入物可以是盘。插入物可以由金属,例如不锈钢形成。

[0032] 衬里可包括整体形成的导热第一区域和整体形成的绝热第二区域。

[0033] 环形插入物可提供其中容纳至少一部分反应混合物的体积。圆柱形或环形插入物可以由导热材料,例如不锈钢形成。对于最大横向直径为50至110mm的底部,插入物的质量可为100至250g,例如质量为110至220g。显然,插入物的质量将由容器(和/或衬里)的尺寸和/或一种或两种反应物的量和/或要产生的氢的量确定。

[0034] 反应物接触表面可以部分地由插入物提供。插入物可以提供导热第一区域。插入物可位于反应容器的壁附近。例如,侧壁可以包括环形插入物,例如不锈钢环形插入物的内部圆柱形壁。

[0035] 在实施方案中,侧壁的高度可以为5至60mm,例如,高度为10至50mm,或者高度为15至40mm,或者高度为15至25mm,或者高度为20mm。

[0036] 在一个实施方案中,底壁的宽度为70mm,并且侧壁的高度为20mm。反应容器的物理参数将适配于反应物的量、所需的氢产生速率和/或氢收率中的一种或多种。

[0037] 另外地或供选择地,侧壁可由多于一个部件或零件或插入物形成。侧壁可由几个离散的部件或零件或插入物形成。例如,侧壁可由两个或更多个不连续导热材料区域形成,该导热材料例如为金属、金属的混合物、或一种或多种金属合金,例如不锈钢。

[0038] 供选择地,底部可以包括插入物,例如盘形插入物,例如不锈钢盘形插入物的顶表面。

[0039] 供选择地,侧壁可以包括直立的衬里壁,衬里例如是反应容器衬里,例如陶瓷或聚合物或塑料反应容器衬里。

[0040] 在一个实施方案中,底壁的宽度为83mm,并且侧壁的高度为50mm。

[0041] 在一个实施方案中,反应容器可以是压力额定的反应容器,例如具有底壁和外围壁的金属的压力额定的反应容器,可以提供位于底部上的相对绝热的主体以提供相对绝热的区域,从而限定反应物接触表面的一部分。

[0042] 主体可以被提供为插入物、衬里、涂层、平台。主体可以是弯曲的或起伏的,或者是平坦的和/或可以具有突起、槽口等。

[0043] 该组合物,即含硅组合物,可以以任何形式提供。例如,组合物可以包含粉末形式或粒料形式的硅。该组合物可以进一步包含分散试剂和/或分散剂,或任何其他添加剂。优选地,组合物以粒料形式提供。

[0044] 硅可以粉末形式,例如多分散粉末形式提供,其粒度的平均直径和/或D50为50nm至500nm,例如100至400nm或200至300nm。可以将硅粉压制成密度为0.5g/cm<sup>3</sup>至2.2g/cm<sup>3</sup>,例如1.0g/cm<sup>3</sup>至1.8g/cm<sup>3</sup>,或1.0g/cm<sup>3</sup>至1.7g/cm<sup>3</sup>,例如1.2g/cm<sup>3</sup>至1.6g/cm<sup>3</sup>的粒料。例如,可以将硅粉压制成密度为1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1或2.2g/cm<sup>3</sup>的粒料。

[0045] 该组合物可以进一步包含分散剂,例如金属氢氧化物,例如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷和/或氢氧化铯。

[0046] 组合物可包含根据W02014/053799的胶体稳定剂、分散剂和/或分散试剂,W02014/053799通过引用并入本文,

[0047] 反应容器本身可以由能够承受反应产生的峰值压力的任何合适的材料构成。例如,反应容器可以由金属例如不锈钢构成。反应容器具有允许产生高压氢(例如<1000巴)的体积是有利的。将对反应容器进行适当的额定,以承受容器内产生的氢的压力。在实施方案中,本发明的容器的额定压力可最高达100MPa(1000巴),例如最高达90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30MPa。

[0048] 在本申请的范围内,明确的意图是,在前面的段落、权利要求和/或以下描述和附图中阐述的各个方面、实施方案、实施例和替代方案,特别是其单个特征可以独立进行或以任何组合进行。即,除非这些特征不兼容,否则可以以任何方式和/或组合来组合所有实施方案和/或任何实施方案的特征。为了避免疑问,术语“可以”、“和/或”、“如”、“例如”以及本文所用的任何类似术语应被解释为非限制性的,使得不需要存在如此描述的任何特征。实际上,在不脱离本发明范围的情况下,明确设想了可选特征的任意组合,无论这些特征是否明确要求保护。申请人保留修改任何原始提交的权利要求或相应地提出任何新权利要求的权利,包括修改任何原始提交的权利要求以从属于任何其它权利要求和/或并入任何其它权利要求的任何特征的权利,尽管并非最初以此方式主张。

- [0049] 现在将仅通过示例的方式参考附图来描述本发明的实施方案,其中:
- [0050] 图1是反应容器衬里的示意图;
- [0051] 图2是根据本发明的实施方案的盘形散热器;
- [0052] 图3A是根据本发明的实施方案的环形散热器;
- [0053] 图3B是根据本发明的实施方案的在图1的反应容器衬里内的图3A的环形散热器;
- [0054] 图4是示出根据比较例1的硅与水之间的反应随时间的压力变化和温度变化的曲线图;
- [0055] 图5是示出根据本发明的实施例1的硅与水之间的反应随时间的压力变化和温度变化的曲线图;
- [0056] 图6是示出根据本发明的实施例2的硅与水之间的反应随时间的压力变化和温度变化的曲线图;
- [0057] 图7是示出根据本发明的实施例3的硅与水之间的反应随时间的压力变化和温度变化的曲线图;
- [0058] 图8是本发明的反应容器的示意图;
- [0059] 图8A至8C是本发明的反应容器的各个实施方案的示意图;和
- [0060] 图9是本发明的另一反应容器的示意图。
- [0061] 首先参考图1,示出了反应容器衬里1。反应容器衬里1是中空接收器,其包括截头圆锥形(frusto-conical)顶部10和圆柱形底部11。圆柱形底部11包括封闭的底部11b和直立的外围壁12。
- [0062] 截头圆锥形顶部10包括远端10a和近端10b。远端10a包括通向反应容器衬里1的开口13。远端10a朝着近端10b逐渐变细以形成截头圆锥形顶部10。圆柱形底部11包括与顶部10的近端10b连通的第一端11a。
- [0063] 截头圆锥形顶部10包括在远端10a处的最大外径 $d_1$ 和在近端10b处的最小内径 $d_2$ 。圆柱形底部11具有沿底部11的长度恒定的外径 $d_3$ 和外圆柱底部高度 $h_1$ 。
- [0064] 截头圆锥形顶部10的近端10b与圆柱形底部11的第一端11a连通以形成反应容器衬里1。直立的外围壁12具有壁宽 $w_1$ 。反应容器衬里1具有总高度 $h_2$ 。
- [0065] 在该实施方案中,最大外径 $d_1$ 为120mm,最小内径 $d_2$ 为83mm,外径 $d_3$ 为93mm,壁宽 $w_1$ 为5mm,外圆柱底部高度 $h_1$ 为60mm,总高度 $h_2$ 为120mm,并且反应容器衬里1由PTFE(聚四氟乙烯)构成。
- [0066] 反应容器衬里1位于反应容器(未示出)内,该反应容器为压力容器。反应容器(未示出)可以由金属,例如不锈钢构成。在使用中,通过开口13将反应物,即,硅组合物和水添加到反应容器衬里1。用以产生氢的硅和水的化学反应发生在反应容器衬里1的圆柱形底部11内。反应物在反应容器衬里1的圆柱形底部11的底部11b处与内表面12a接触。
- [0067] 现在参考图2,示出了根据本发明的实施方案的盘形散热器2。盘形散热器2包括顶表面20、圆周表面21和底表面22。盘形散热器2在形状上是实心盘。顶表面20和底表面22各自形成不间断的平坦表面。
- [0068] 盘形散热器2包括直径 $d_4$ 和高度 $h_3$ 。在该实施方案中,直径 $d_4$ 为82mm,而高度 $h_3$ 为3mm。盘形散热器2由金属,例如不锈钢构成,其总质量为113g。
- [0069] 在使用中,在向反应容器(未示出)装填硅和/或水之前,将盘形散热器2放置在反



应容器衬里1内部。盘形散热器2位于底部11b,使得底表面22与反应容器衬里1的直立外围壁12的内表面12a接触。在一个实施方案中,反应容器衬里1的最小内径d2为83mm,而盘形散热器2的直径d4为82mm,使得实现盘形散热器2相对紧密地配合在反应容器衬里1的圆柱形底部11内。

[0070] 然后向反应容器(未示出)的反应容器衬里1装填硅组合物,然后装填水以引发反应。盘形散热器2用于随着反应的进行将热从反应传导走,以防止过热和/或热失控。

[0071] 现在参考图3A,示出了根据本发明的实施方案的环形散热器3。环形散热器3包括顶表面30、圆周表面31和底表面32。环形散热器3是环形的,包括中空的中部33和内壁34。

[0072] 环形散热器3的顶表面30包括最大直径d5和高度h4。环形散热器3的中空的中部33具有内径d6。在本实施方案中,最大直径d5为82mm,内径d6为70mm,高度h4为20mm,环形散热器3由不锈钢构成,其总质量为218g。

[0073] 在使用中,在向反应容器(未示出)装填硅和/或水之前,将环形散热器3放置在反应容器衬里1内部。

[0074] 还参考图3B,示出了位于反应容器衬里1内的环形散热器3。环形散热器3位于反应容器衬里1的圆柱形底部11的内表面12a上。在该实施方案中,反应容器衬里1的底部11处的内表面12a的部分P未被环形散热器3覆盖或隐藏。相反,部分P被中空的中部33暴露。部分P具有直径d7。在该实施方案中,部分P形成底壁,并且环形散热器3的内壁34形成侧壁。在一个实施方案中,部分P具有70mm的最大横向尺寸(即,直径)。

[0075] 在一个实施方案中,反应容器衬里1的最小内径d2为83mm,并且盘形散热器2的最大直径d5为82mm,使得实现环形散热器3相对紧密地配合在反应容器衬里1的圆柱形底部11中。

[0076] 然后向反应容器(未示出)的反应容器衬里1装填硅组合物,然后装填水以引发反应。硅组合物和水反应物与反应容器衬里1的内表面12a的部分P接触。相反,环形散热器3的内壁34基本上不与反应物硅接触,即,大部分反应物硅保留在部分P处的环形散热器3的中空的中部33中。环形散热器3的作用是随着反应的进行将热从反应传导走,以防止过热和/或热失控。具体而言,随着反应的进行而产生的热能经由内壁34被传递至环形散热器3,该内壁34在整个反应中与反应物水接触。

[0077] 令人惊讶地,已发现环形散热器3具有用于硅和水反应产生氢的热管理的最佳形状和/或几何形状。不希望受到理论的束缚,认为盘形散热器2在反应进行时提供用于与硅组合物热接触的大表面积。这意味着在反应的早期阶段热从硅组合物和水迅速转移,这不利于反应速率,因为硅组合物的局部温度从未达到用于以有用的速率发生氢产生的足够高的温度。

[0078] 相反,环形散热器3提供允许有利的初始反应速率的几何形状。认为环形散热器3的形状阻止从硅组合物本身的热传递,因为硅组合物仅与底部处的绝热材料,即,反应容器衬里1的底部11b处的内部直立外围壁12a接触。随着反应进行,硅组合物的局部温度能够迅速升高,同时允许经由本体反应混合物,即,水传递最佳量的热。这防止了过热和/或热失控,但允许反应以足够的氢产生速率进行,同时将峰值温度和/或压力保持在可接受的限度。

[0079] 这是特别令人惊讶的,因为如以下实施例所示,环形散热器3的质量大约是盘形散热器2的质量的两倍。因此,可以预期会有更大质量的导热材料将大量的热从反应传递走,然而观察到的与此相反。

[0080] 为了进一步举例说明本发明,还参考以下非限制性实施例:

[0081] 比较例1

[0082] 该过程在仅具有5mm厚的PTFE衬里的不锈钢压力容器中进行。向不锈钢压力容器装载包含5.40g硅(CAS号7440-21-3,纯度99.95%)的粒料。提供在1.2巴的绝对压力下的氢气背景。一分钟后,将20mL去离子水注入不锈钢压力容器中。

[0083] 比较例1的结果示于图4中。曲线图4示出了随时间的压力变化41和随时间的温度42变化。在注入水的两分钟内完成了氢的产生。注射的两分钟内温度升至208°C的峰值。压力增加到比起始压力高10.7巴的峰值。记录最终压力比起始压力高5.44巴。氢收率为68%。

[0084] 因此,氢收率和释放速率都是可接受的。但是,峰值温度和峰值压力值都很高。

[0085] 应当理解的是,峰值压力与系统必须承受的最大压力值有关。相反,最终压力(一旦系统已冷却回至环境温度)与产生的“有用”氢的量有关。显然,反应容器必须能够承受反应中产生的峰值压力。峰值压力越高,反应容器必须越坚固。在这种情况下,坚固性需要更多的材料,这增加反应容器的重量。额外的质量将导致增加的成本,并且对于移动系统而言,从能量平衡的角度来看,额外的质量将是有害的(移动较重的物品较轻的物品需要更多的能量)。

[0086] 实施例1

[0087] 该过程在包括5mm厚的PTFE衬里和作为散热器的113g不锈钢盘的不锈钢压力容器中进行。在该过程开始时,将113g不锈钢盘放在PTFE衬里内。向不锈钢压力容器装载包含5.40g硅(CAS号7440-21-3,纯度99.95%)的粒料。粒料与不锈钢盘直接接触。提供在1.2巴绝对压力下的氢气背景。一分钟后,将20mL去离子水注入不锈钢压力容器内。

[0088] 实施例1的结果示于图5中。曲线图5示出了随时间的压力变化51和随时间的温度变化52。在注射后的两分钟内,温度升高到46°C的峰值。观察到氢的缓慢释放。十分钟后,压力达到高于起始压力0.92巴,而两小时后,压力达到高于起始压力2.27巴。两小时后停止实验,氢收率为28%。

[0089] 实施例2

[0090] 该过程在包括5mm厚的PTFE衬里和作为散热器的218g不锈钢环(外径82mm,内径70mm,高度20mm)的不锈钢压力容器中进行。在该过程开始时,将218g不锈钢环放在PTFE衬里内。向不锈钢压力容器装载包含5.40g硅(CAS号7440-21-3,纯度99.95%)的粒料。粒料与PTFE衬里直接接触。提供在1.2巴绝对压力下的氢气背景。一分钟后,将20mL去离子水注入不锈钢压力容器内。

[0091] 实施例2的结果示于图6中。曲线图6示出了随时间的压力变化61和随时间的温度变化62。在注射的两分钟内,温度升高到峰值162°C。压力增加到高于起始压力6.44巴的峰值。记录最终压力比起始压力高5.47巴。氢收率为67%。

[0092] 因此,氢收率和释放速率均可接受,并且峰值温度和峰值压力也均可接受。显然,由于反应仅产生644kPa(6.44巴)的峰值压力,因此无需将反应容器额定为较高的压力。

[0093] 实施例3

[0094] 该过程在包括5mm厚的PTFE衬里和用作散热器的118g不锈钢环(外径82mm,内径70mm,高度10mm)的不锈钢压力容器中进行。在该过程开始时,将118g不锈钢环放在PTFE衬里内。向不锈钢压力容器装载包含5.40g硅(CAS号7440-21-3,纯度99.95%)的粒料。粒料与PTFE衬里直接接触。提供在1.2巴绝对压力下的氢气背景。一分钟后,将20mL去离子水注入不锈钢压力容器内。

[0095] 实施例3的结果示于图7中。曲线图7示出了随时间的压力变化71和随时间的温度变化72。在注射的两分钟内,温度升高至峰值189°C。压力增加到比起始压力高7.72巴的峰值。记录最终压力比起始压力高5.73巴。氢收率为71%。

[0096] 实施例1和实施例2之间的反应体系的性能变化是令人惊讶的。如实施例1和2之间的比较所证明的,导热区域的位置有助于确定反应如何进行。而且,实施例3表明,通过调整导热材料的量可以实现甚至更高的性能(收率)。实际上,导热材料的实际质量在实施例1和3中实际上是相同的,但是反应以非常不同的方式进行。

[0097] 本领域技术人员将认识到,在不脱离本发明的范围的情况下,可以设想对前述实施方案的若干变型。

[0098] 现在参照图8,示出了反应容器8,其长宽比(H8/W8)小于1、为1或大于1,优选大于1。反应容器1优选为圆柱体(优选地其主轴竖直定向),并具有用于将水R1引至容器8的导管(未示出)。反应容器8具有底壁81和外围壁82。当水R1进入反应容器8时,水R1将填充容器8至第一填充水平FL1。随着反应的进行,水通常可由于氢和/或水蒸气气泡的产生而采用第二填充水平FL2。

[0099] 根据本发明,反应物接触表面具有第一导热区域和第二绝热区域。

[0100] 关于图8A(其中相似的特征具有后缀“A”),底部81A和外围壁82A是绝热的。容器8A设置有由导热材料形成的插入物83A。在这种情况下,插入物83A是环形面,以给容器8A的内壁82A做衬里。插入物83A位于距容器8A的底部81A的距离DA处。距离DA可以为零(即,插入物可以接触底部81A)或者可以大于零,在这种情况下,可以选择距离DA,使得随着反应的进行,水R1接触插入物83A。

[0101] 关于图8B(其中类似的特征具有后缀“B”),底部81B和外围壁82B是导热的。容器8B设置有由绝热材料形成的插入物83B。在这种情况下,插入物83B是盘,以给容器8B的底壁81B做衬里。插入物83B可具有直立的外围壁,其在底部81B上方延伸距离DB。

[0102] 参照图8C(其中类似的特征具有后缀“C”),底部81C和外围壁82C是绝热的。容器8C设置有由导热材料形成的插入物83C。在这种情况下,插入物83C是延伸到容器8C中的杆(尽管它可以是任何形状的主体)。杆可升高或降低。可提供多个杆(或其他形状的主体),每个杆可以是可升高的或可降低的。容器8C的壁和插入物83C的壁一起提供反应物接触表面。供选择地,壁82C可以是导热的,而底部81C可以是绝热的。

[0103] 参照图9,示出了具有底部91和外围壁92的容器9。该容器呈圆柱体的形式,其定向成使得其主轴不是竖直的,并且可以是水平的,如图所示。底部91可以是绝热的,或者可以设置有绝热的涂层、衬里、插入物或平台93。壁92可以是导热的。

[0104] 在图8、8A至8C、9的每个实施方案中,硅组合物将被提供在底部(或底部插入物)上,并引入水以实现硅和水之间的反应,从而产生氢。在每种情况下,各个容器可以设置有氢出口。

[0105] 本发明的容器将被适当地额定以承受容器内产生的氢的压力。在实施方案中,本发明的容器的额定压力可最高达100MPa (1000巴),例如最高达90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30MPa。

[0106] 产生的氢可用于燃料电池中,或用作内燃机中的燃料或燃料添加剂,作为浮力助剂或其他。例如,使用本发明,可以以例如1.5巴的合适压力连续供应氢,该压力是设备,例如燃料电池可使用的压力。供选择地,可以以最高达1000巴(例如700或350巴或10巴)的压力将氢提供给蓄能器以供使用。

[0107] 本领域技术人员还将意识到,前述特征和/或附图中所示特征的任意数量的组合提供了优于现有技术的明显优点,且因此在本文所述的本发明的范围内。

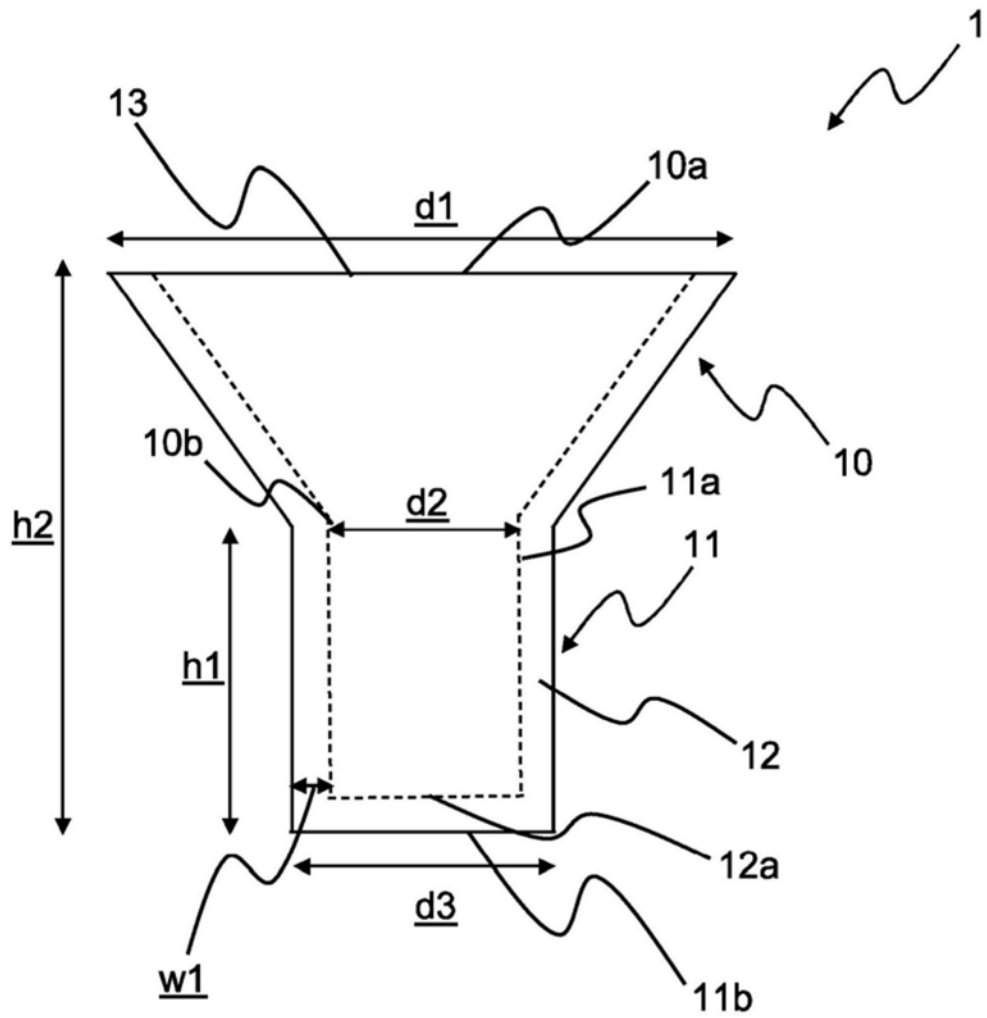


图1

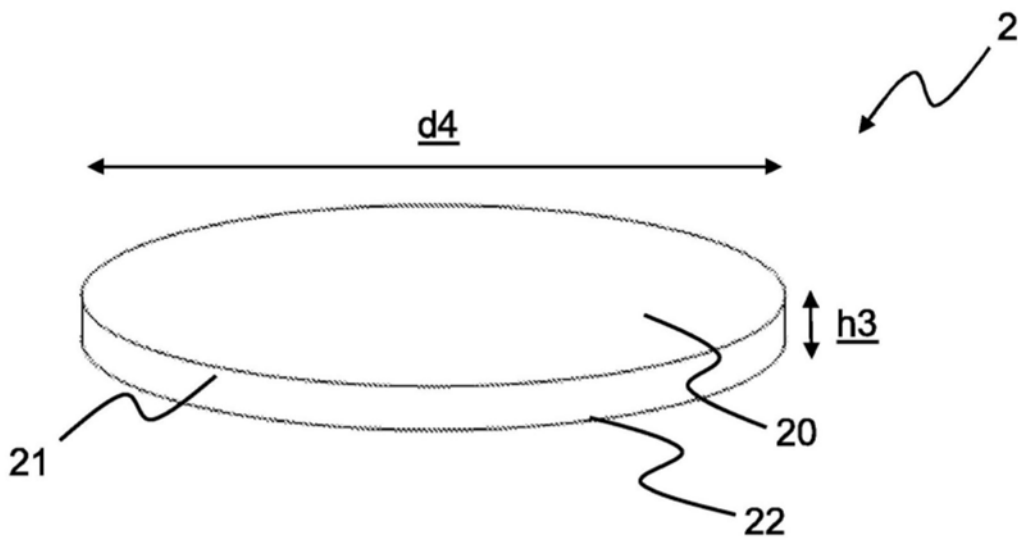


图2

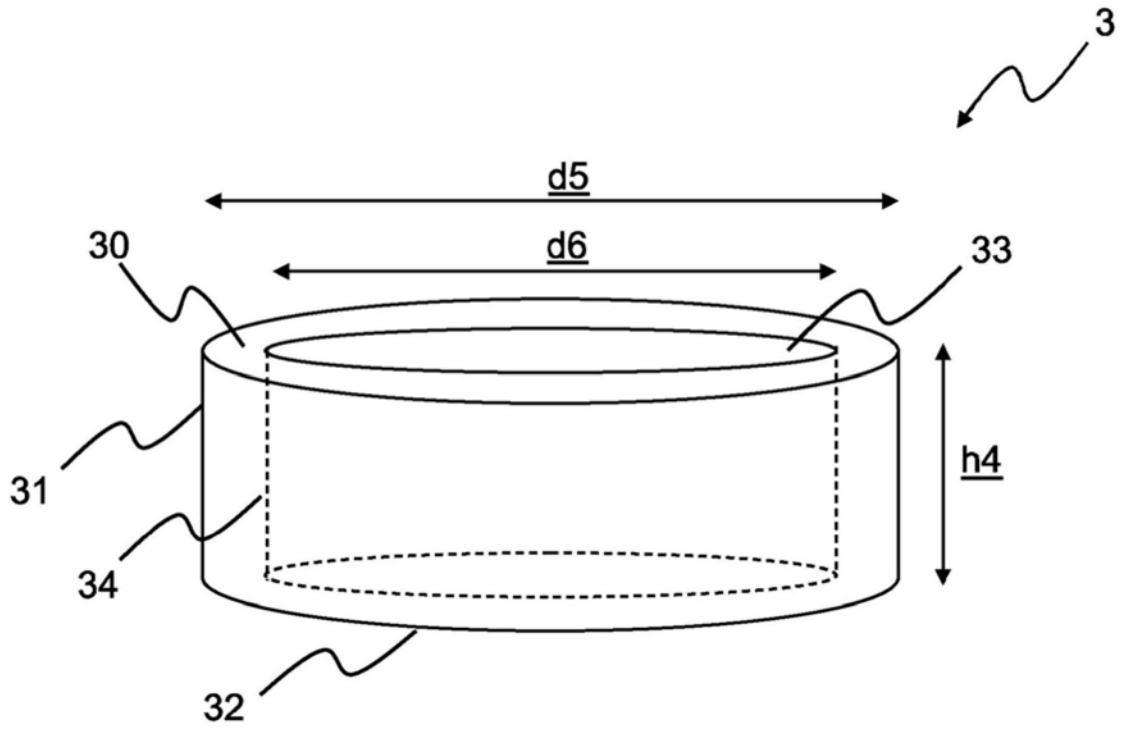


图3A

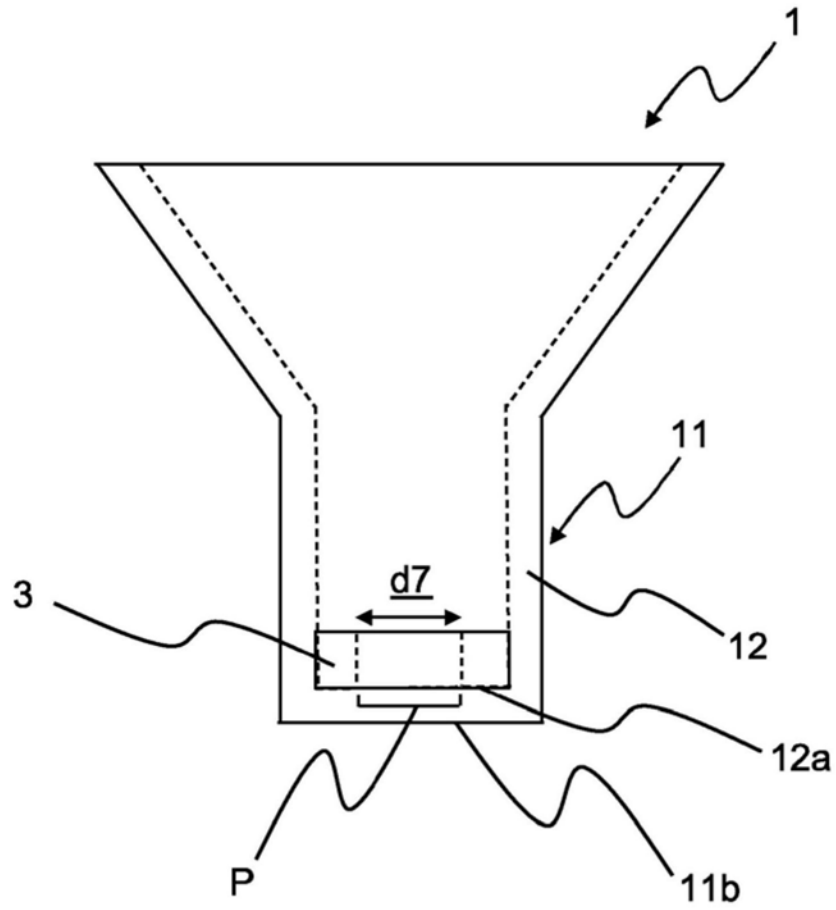


图3B

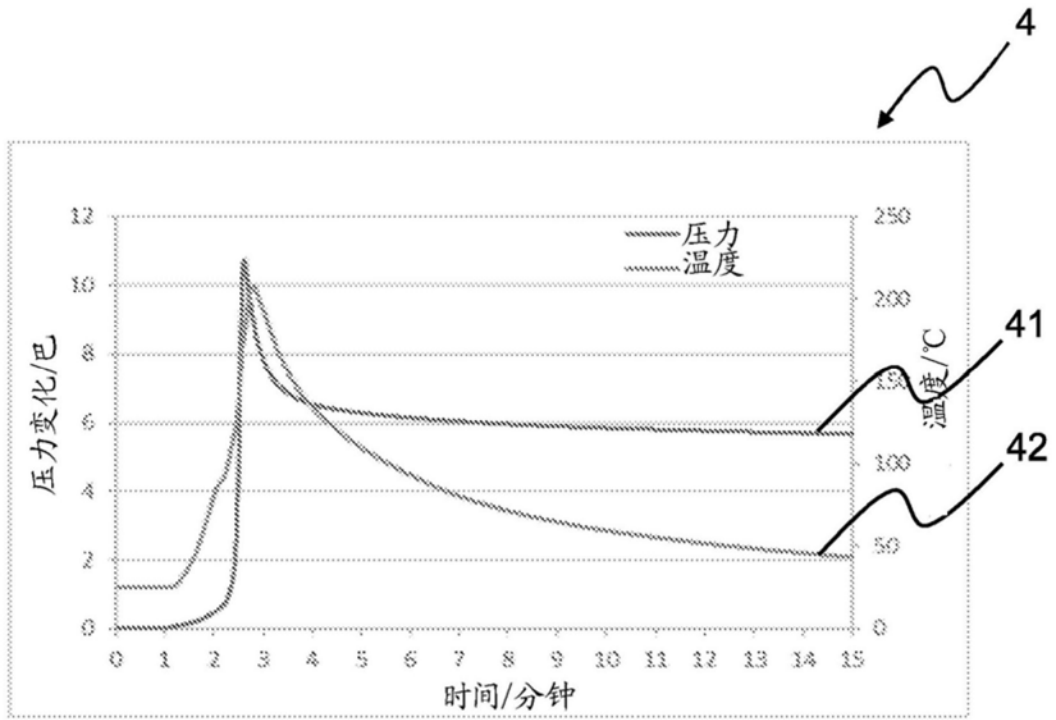


图4

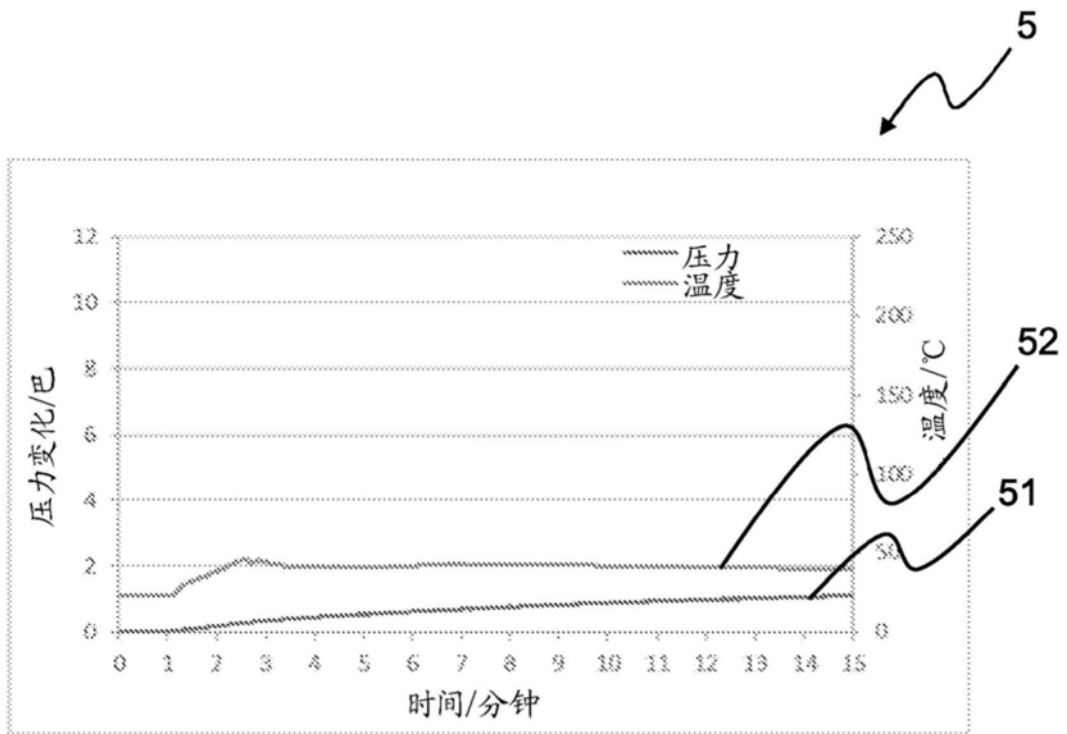


图5



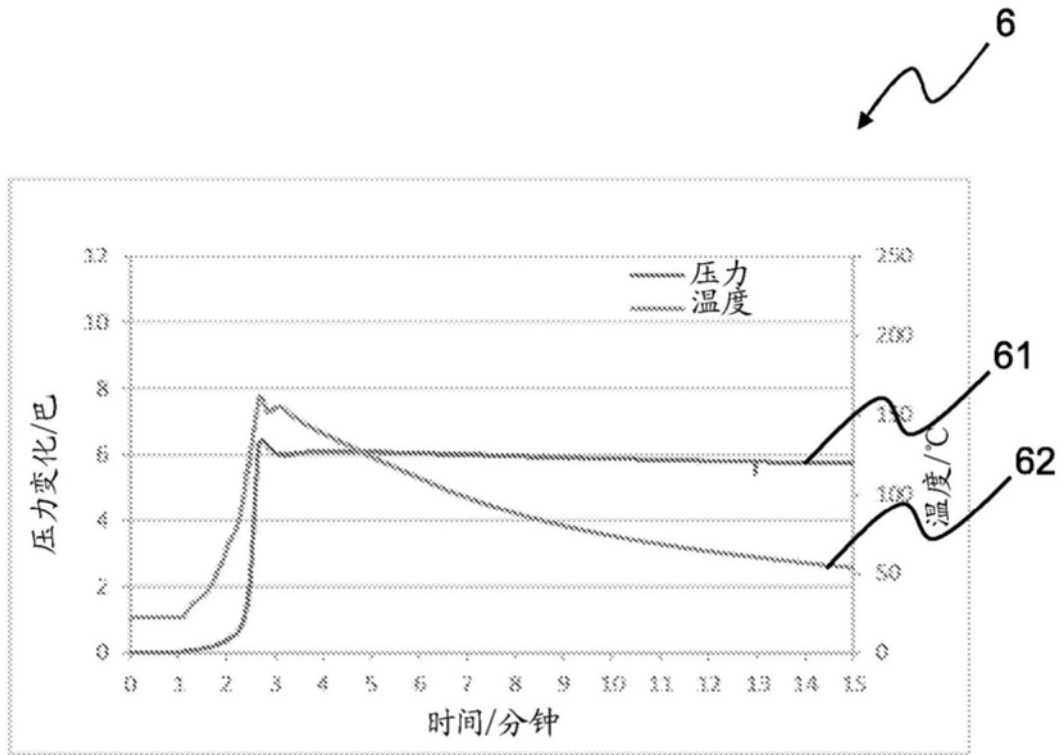


图6

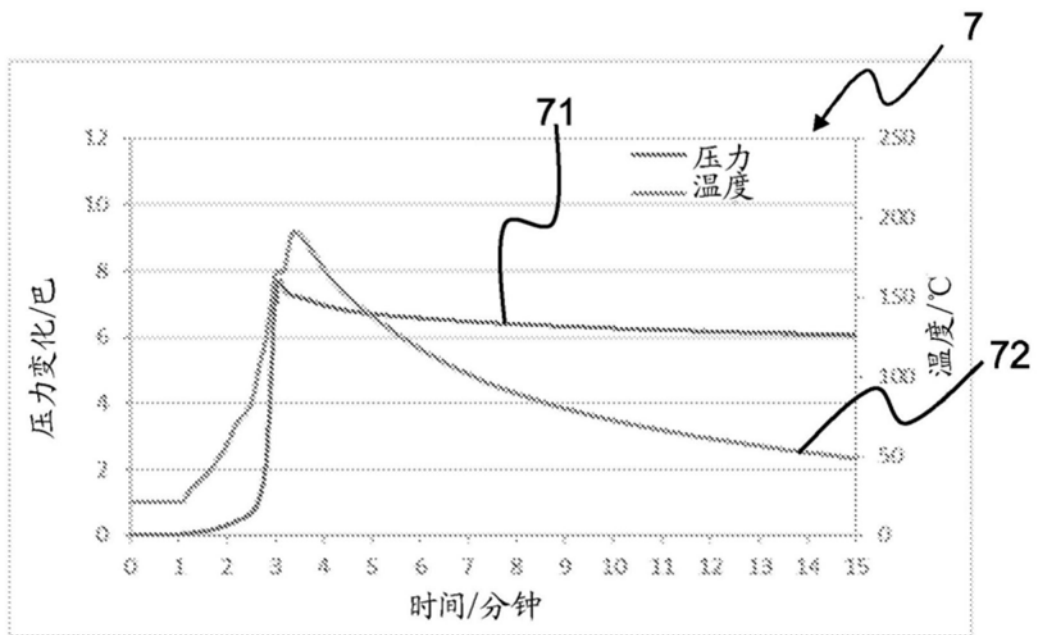


图7

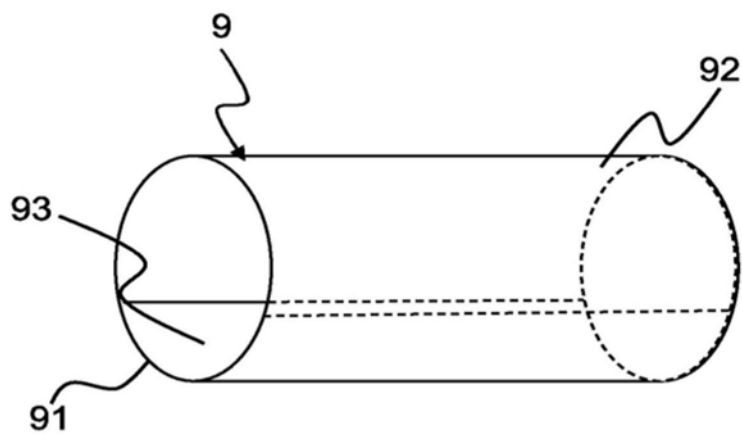
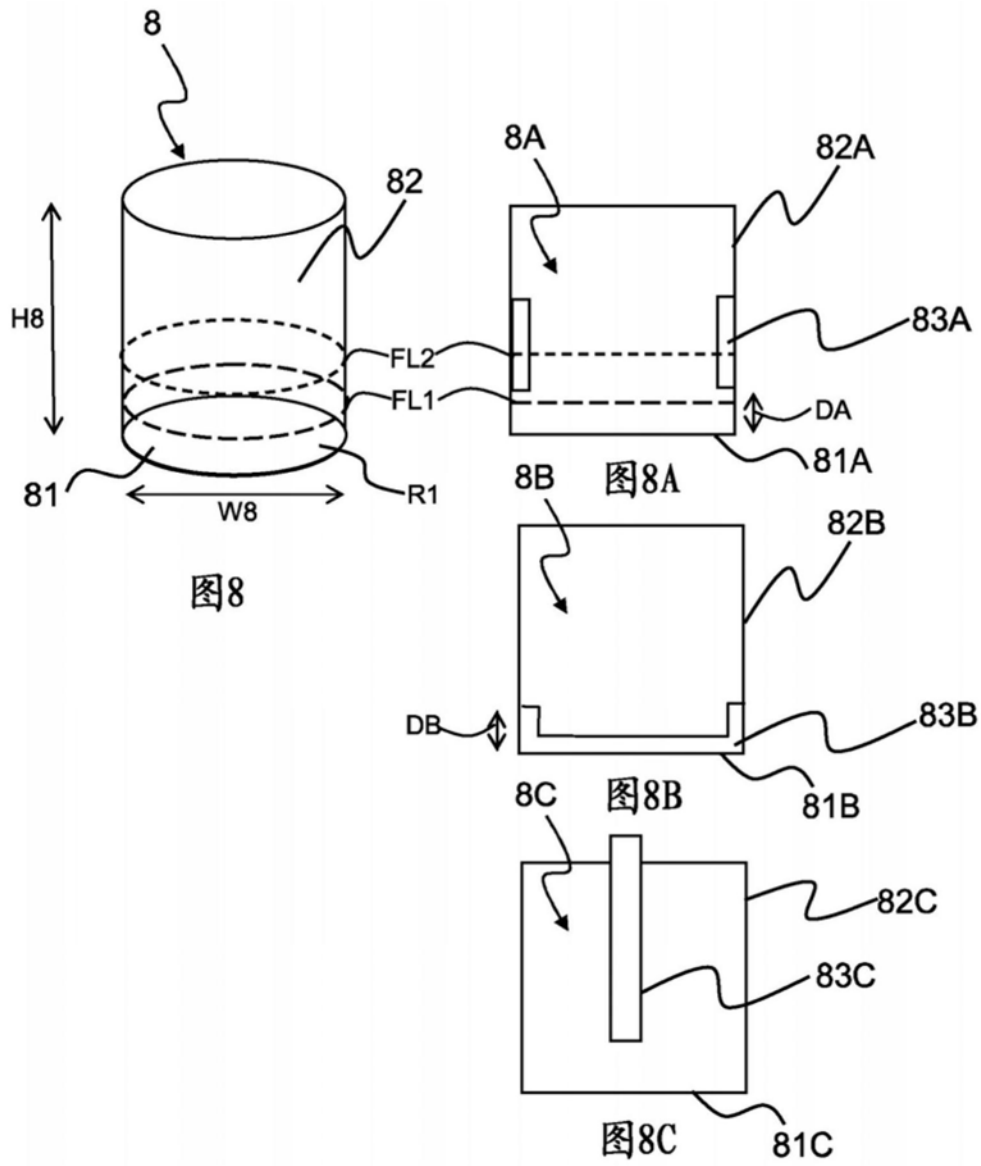


图9