

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01D 53/04

F25B 35/04

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93117765.0

[45]授权公告日 2002 年 2 月 20 日

[11]授权公告号 CN 1079276C

[22]申请日 1993.8.14 [24]颁证日 2002.2.20

[21]申请号 93117765.0

[30]优先权

[32]1992.8.14 [33]US [31]931,036

[32]1993.8.9 [33]US [31]104,427

[73]专利权人 罗基研究公司

地址 美国内华达州

[72]发明人 U·罗肯费勒

审查员 李金万

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

权利要求书 10 页 说明书 39 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 为了得到高反应率改进的方法和装置

[57]摘要

在种种条件下,进行一种化学吸附反应过程,在其中限制了络合物反应产物的体积膨胀,并且半一循环反应周期小于 30 分,和/或在一个反应器室中有最大的平均质量扩散路程小于 15mm 和/或一个最大热扩散路程长度小于 1.5mm。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种化学吸附反应过程，其中包括通过在络合物上反复交替地吸附和解吸极性气体，该络合物是通过在金属盐上吸附所说的极性气体形成的，该金属盐包括碱金属，碱土金属，过渡金属，锌，5 镉，锡，铝的卤化物、硝酸盐、亚硝酸盐、草酸盐、高氯酸盐、硫酸盐或亚硫酸盐、氟硼酸钠，或双金属氯化物，在一个有一个或更多的反应室的反应器中，进行所说的反应过程，该反应室具有最大平均质量扩散路程小于 15 毫米左右，并且在所说化学吸附反应进行期间，限制所说络合物的体积膨胀，以得到至少部分物理上是凝聚的、内聚的自承载质量。

2. 按照权利要求 1 所述的过程，其特征进一步在于：将所说的金属盐装载在反应器中，由此至少所说的盐 60% 左右的质量是在所说反应器中 25 毫米或更小的气体分布装置的范围内。

15 3. 按照权利要求 1 或 2 所述的过程，其中所说的反应过程在具有最大热扩散路程长度小于 1.5 毫米的反应器中进行。

4. 按照权利要求 1 所述的过程，其特征进一步在于：
测定化学吸附过程参数和使用所说过程的反应条件，
选择在所说过程中使用的金属盐和极性气体，
20 对于所说金属盐和极性气体，测定希望的化学吸附反应率，
对于所说极性气体，测定质量扩散路程长度，包括第一反应器尺寸和测定热扩散路程长度包括第二反应器尺寸，其将产生所说的希望的化学吸附反应率，

提供一个反应器，该反应器具有所说的一个或更多的反应室，
25 其有所说的第一和第二反应器尺寸，以及

在至少初始吸附反应形成反应产物具有高于初始密度的第二密度期间，在所说的反应器中，进行所说的化学吸附反应，同时控制所说的络合物体积膨胀并且与没有控制所说的体积膨胀形成的络合物相比，能增加化学吸附反应率，和在所说的增加反应率情况下，
5 用具有所说第二密度的所说络合物，进行所说的反应过程。

5. 按照权利要求 1、2、3 或 4 所述的过程，其特征进一步在于：将沸石、活性碳、活性铝或硅胶与金属盐混合，该金属盐包括碱金属、碱土金属、过渡金属、锌、镉、锡、铝的卤化物、硝酸盐、亚硝酸盐、草酸盐、硫酸盐或亚硫酸盐、氟硼酸钠、或双金属氯化物，
10 物，

将所说的沸石、活性碳、活性铝或硅胶和所说金属盐的混合物，引入反应室中，并且

在反应期间，在所说的混合物上吸附所说的极性气体，同时限制反应产物的体积膨胀，在此过程中形成的反应产物与混合物相比，能增加化学吸附反应率，而在该混合物中，没有控制所说的体积膨胀形成所说的络合物，并且用包含在所说的增加化学吸附反应率下的反应产物的所说混合物，进行所说的反应过程。
15

6. 按照权利要求 1、2、3 或 4 所述的过程，其特征进一步在于：

20 将沸石、活性碳、活性铝、硅胶或金属氢化物与金属盐混合，该金属盐包括碱金属、碱土金属、过渡金属，锌、镉、锡、铝的卤化物、硝酸盐、亚硝酸盐、草酸盐、硫酸盐或亚硫酸盐、氟硼酸钠或双金属氯化物，

将所说的混合物引入反应室，在所说的混合物上反复交替地吸附和解吸极性气体并形成所说极性气体和所说金属盐的络合物，同
25

时在反应过程期间，限制络合物的体积膨胀，形成的反应产物与没有限制体积膨胀的络合物比较，能增加反应率，

由所说的络合物吸附所说的极性气体并且从所说的反应室中清除所说极性气体，以及

5 将非极性气体引入所说的反应室并使用该非极性气体进行吸附反应。

7. 按照权利要求 1, 2, 4, 5 或 6 所述的过程，其中包括：在有第一个或更多的反应室的反应器中，进行所说的反应过程，其具有最大的热扩散路程长度小于 4.5 毫米左右。

10 8. 按照权利要求 7 所述的过程，其特征在于：在密度为 0.2 左右和 1.0 左右克/厘米³（反应室体积）之间，将所说金属盐引入所说的一个或更多的反应室中。

9. 按照权利要求 8 所述的过程，其中所说的络合物是 $\text{SrCl}_2 \cdot 1-8 (\text{NH}_3)$ ，所说的密度是 0.4 到 0.8 克/厘米³，所说的平均质量扩散路程长度在 2.5 和 7 毫米之间以及所说的热扩散路程长度是 0.6 到 2.5 毫米。

10. 按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于：所说的络合物是 $\text{CaBr}_2 \cdot 2-6 (\text{NH}_3)$ ，所说的密度是 0.4 到 0.8 克/厘米³，所说的平均质量扩散路程长度是在 3 和 6 毫米之间，以及所说的热扩散路程长度是 0.6 到 3.0 毫米。

11. 按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于：所说的络合物是 $\text{CaCl}_2 \cdot 2-4, 4-8 (\text{NH}_3)$ ，所说的密度是 0.2 到 0.6 克/厘米³，所说的平均质量扩散路程长度是在 2.5 和 6 毫米之间，以及所说的热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米。

25 12. 按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于：所说的络合物

是 $\text{CaCl}_2 \cdot 0-1, 1-2 (\text{NH}_3)$ ，所说的官度是在 0.2 到 0.7 克/厘米³ 之间，所说的平均质量扩散路程长度是在 3 和 6 毫米之间，以及所说的热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米。

13. 按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于所说的络合物是
5 $\text{CoCl}_2 \cdot 2-6 (\text{NH}_3)$ ，所说的密度是 0.2 到 0.8 克/厘米³，所说的平均质量扩散路程长度是在 2.5 和 6 毫米之间，以及所说的热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米。

14. 按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于所说的络合物是
10 $\text{NiCl}_2 \cdot 2-6 (\text{NH}_3)$ ，所说的密度是 0.2 到 0.7 克/厘米³，所说的平均质量扩散路程长度在 3 和 6 毫米之间，以及所说的热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米之间。

15. 按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于：所说的络合物是
15 $\text{BaCl}_2 \cdot 0-8 (\text{NH}_3)$ ，所说的密度是 0.4 到 0.9 克/厘米³，所说的平均质量扩散路程长度是在 3 和 6 毫米之间，以及所说热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米。

16. 按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于：所说络合物是
 $\text{CoCl}_2 \cdot 0-1, 1-2 (\text{NH}_3)$ ，所说密度是 0.3 到 0.8 克/厘米³，所说平均质量扩散路程长度是在 2.5 和 6 毫米之间，以及所说热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米。

20 17. 按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于：所说络合物是 $\text{LiCl} \cdot 0-3 (\text{NH}_3)$ ，所说密度是 0.2 到 0.5 克/厘米³，所说平均质量扩散路程长度是在 2.5 和 6 毫米之间，以及所说热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米。

25 18. 按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于：所说络合物是 $\text{SrBr}_2 \cdot 2-8 (\text{NH}_3)$ ，所说密度是 0.4 到 0.8 克/厘米³，所说平均质

量扩散路程长度在 2.5 和 6 毫米之间，以及所说热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米。

19.按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于：所说络合物是 $\text{MnCl}_2 \cdot 2-6 (\text{NH}_3)$ ，所说密度是 0.3 到 0.8 克/厘米³，所说平均质量扩散路程长度是在 2.5 和 6 毫米之间，以及所说热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米。

20.按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于：所说的络合物是 $\text{CaI}_2 \cdot 2-6 (\text{NH}_3)$ ，所说的密度是 0.3 到 0.9 克/厘米³，所说的平均质量扩散路程长度是在 3 和 6 毫米之间，以及所说热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米。

21.按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于：所说络合物是 $\text{MgCl}_2 \cdot 2-6 (\text{NH}_3)$ ，所说的密度是 0.3 到 0.8 克/厘米³，所说的平均质量扩散路程长度是在 2.5 和 6 毫米之间，以及所说热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米。

22.按照权利要求 8 所述的过程，其特征在于：所说的络合物是 $\text{FeBr}_2 \cdot 2-6 (\text{NH}_3)$ ，所说的密度是 0.4 到 0.8 克/厘米³，所说的平均质量扩散路程长度是在 3 和 6 毫米之间，以及所说热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米。

23.按照权利要求 7 所述的过程，其特征在于：所说的络合物是 $\text{SrBr}_2 \cdot 2-8 (\text{NH}_3)$ ，在所说的过程中，反应器中的压力是(310 千牛顿米⁻²)45 磅/寸²或更大，所说的密度是 0.6 到 1.8 克/厘米³，所说的平均质量扩散路程长度是在 2.5 和 6 毫米之间，以及所说的热扩散路程长度是 0.6 到 3 毫米。

24.按照权利要求 1, 2, 4, 5 或 6 所述的过程，其中在反应器中进行的所说的反应有最大热扩散路程长度小于 3 毫米左右。

25.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 所述的过程, 其中所说的极性气体是氨。

26.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 所述的过程, 其中所说金属盐包括两个或更多所说金属盐的混合物。

5 27.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 所述的过程, 其中所说的极性气体是氨而所说的反应过程是在有一个或更多的反应室的反应器中进行, 有最大的热扩散路程长度在 0.6 左右和 3 毫米左右之间, 而其中所说的盐, 在装载密度在 0.2 左右和 0.8 左右克/厘米³(反应室体积) 之间, 导入所说的反应室。

10 28.按照权利要求 27 所述的过程, 其中所说的每次吸附和解吸循环的反应时间, 是分别在 3 分左右和 20 分左右之间。

29.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 所述的过程, 其中对于至少约 6 分钟, 在平均反应率在约 6 克分子量/克分子量-小时以上进行所说的反应过程。

15 30.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 的过程, 其中所说极性气体是氨, 和所说金属盐包括 SrCl_2 、 SrBr_2 、 CaCl_2 、 CaBr_2 、 CaI_2 、 CoCl_2 、 BaCl_2 、 BaBr_2 、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 FeCl_2 、 FeBr_2 、 NiCl_2 、 ZnCl_2 、 SnCl_2 、 SnBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 CrCl_2 、 LiCl 或其混合物。

20 31.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 所述的过程, 其中所说极性气体是氨, 并且在吸附或解吸循环时间内每分钟每立方厘米所说的络合物分别吸附和/或解吸至少 20 毫克的氨。

32.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 所述的过程, 其中所说的极性气体是氨, 并且在每分钟全部反应室体积的每立方厘米内, 所说络合物吸附和/或解吸至少 10 毫克氨。

25 33.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 所述的过程, 其中所说

的极性气体是氨，其中反应率由下面公式确定：

$$\Delta N = \Delta N_{\max}(1 - e^{-kt})$$

此处：

ΔN = 反应度（克分子量/克分子量）

5 $\Delta N_{\max}$ = 最大的反应度（克分子量/克分子量）

t = 时间（秒）

k = 反应动力学值（秒⁻¹）

其中，对于反应度高达 4.5 克分子量/克分子量进行了反应并且其中 k 的最小值是 0.0004。

10 34.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 所述的过程，其中所说极性气体是氨，反应率由下面公式确定：

$$\Delta N = \Delta N_{\max}(1 - e^{-kt})$$

此处：

ΔN = 反应度（克分子量/克分子量）

15 $\Delta N_{\max}$ = 最大的反应度（克分子量/克分子量）

t = 时间（秒）

k = 反应动力学值（秒⁻¹）

其中对于反应度在 4.5 和 6 克分子量/克分子量之间，进行了反应，并且其中最小 k 值是 0.0003。

20 35.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 所述的过程，其中所说极性气体是氨，反应率由下面公式确定：

$$\Delta N = \Delta N_{\max}(1 - e^{-kt})$$

此处：

ΔN = 反应度（克分子量/克分子量）

25 $\Delta N_{\max}$ = 最大的反应度（克分子量/克分子量）

t = 时间 (秒)

k = 反应动力学值 (秒⁻¹)

其中对于反应度 6 克分子量/克分子量以上, 进行反应并且其中 k 最小值是 0.0002。

5 36.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 所述的过程, 其中在有一个或更多的气体渗透热交换表面的反应器中, 进行所说的过程并且沿着至少一部分所说的热交换表面, 分布所说极性气体。

37.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 所述的过程, 其中在有一个或更多的气体渗透表面与所说的盐和所说的络合物接触的反应器中, 进行所说的过程, 并且沿着所说气体渗透表面的至少一部分, 分布所说极性气体到所说的盐和所说的络合物中。

10

38.按照权利要求 1, 2, 3, 4, 5 或 6 所述的过程, 其中将所说的金属盐与具有多孔表面气体渗透混合组合物混合, 并且用所得的混合物进行所说的吸附和解吸反应, 由此所说的气体渗透混合组合物, 将所说的极性气体分布在所说的络合物质量中。

15

39.按照权利要求 6 所述的过程, 其中所说非-极性气体包括氢并且所说吸附剂包括金属氢化物。

40.按照权利要求 6 所述的过程, 其中所说非-极性气体包括 C₁ 到 C₆ 低烷烃或其混合物、氨、氫、氢、氧、二氧化碳、一氧化碳、NO_x 或碳氧化合物冷冻剂, 并且所说吸附剂包括沸石、活性碳、活性铝或硅胶。

20

41.按照在先权利要求任一项所述的过程, 其特征在于在吸附和解吸反应循环时间周期分别小于 30 分左右的条件下, 进行所说的过程。

25 42.一种反应器, 用于通过在金属盐上吸附所说的气体形成的

络合物上，交替地吸附和解吸极性气体，该金属盐包括碱金属、碱土金属、过渡金属、锌、镉、锡、铝的卤化物、硝酸盐、亚硝酸盐、草酸盐、高氯酸盐、硫酸盐或亚硫酸盐、氟硼酸钠，或双金属氯化物，所说的反应器包括一个或更多的反应室，具有最大平均质量扩散路程长度小于 15 毫米左右，所说的反应器包含所说的金属盐或所说的络合物，并且其中反应室包括用于限制所说络合物体积膨胀的装置。

43.按照权利要求 42 所述的反应器，其中所说的一个或更多的反应器室有一个最大的热扩散路程长度，在约 0.6 和约 3 毫米之间，一个最大的平均质量扩散路程长度，在约 2.5 和约 7 毫米之间，并且其中所说盐或所说络合物具有一个密度是在约 0.2 和约 0.8 克/厘米³（反应室体积）之间。

44.按照权利要求 42 所述的反应器，其中沿着所说的反应器延伸许多热传送散热板，并且在热传送中，与所说金属盐连通，其中所说的散热板之间距离是 2.8 毫米或更小。

45.按照权利要求 42 所述的反应器，其中所述的一个或更多的反应器室具有最大的热扩散路程长度小于约 4.5 毫米。

46.按照权利要求 42 所述的反应器，其中所说的络合物或所说的金属盐，在所说反应器中有一个密度在约 0.2 和约 1.0 克/厘米³（反应室体积）之间。

47.按照权利要求 42 所述的反应器，其中包括气体分布装置，用于将所说的极性气体导进出所说的一个或更多的反应室中的所说金属盐或所说络合物，并且其中按重量至少 60% 所说金属盐或所说络合物是在 25 毫米或更小的气体分布装置内。

48.按照权利要求 42 所述的反应器，其中包括一个或更多的热

交换表面，其与所说的金属盐和所说的络合物发生热接触，并且构成气体渗透材料。

49.按照权利要求 42 所述的反应器，其中包括一个或更多的气体渗透表面，其延伸进所说反应室，沿着所说的气体渗透表面至少一部分，与所说的金属盐和所说的络合物相接触。

50.按照权利要求 42 所述的反应器，其中所说的金属盐和所说的络合物构成一种分别与具有多孔表面的气体渗透混合物混合的混合物，以便在所说的混合物中，分布所说的极性气体。

51.按照权利要求 42 所述的反应器，其中所说的一个或更多的反应室具有最大热扩散路程长度小于 1.5 毫米。

说 明 书

为了得到高反应率改进的方法和装置

极性气体和某些金属盐之间的吸附/解吸反应（在技术文献中也经常称之为“吸收”或“化学吸收”），生成络合物，其是有效致冷、热贮存、热泵系统以及具有高能量密度的功率系统的基础。然而，能量密度，在盐上吸附的极性气体数量的量度，其转换成在给定络合物量中能贮存的功或能量的总量，是在设计市场上有吸引力的系统时要考虑的唯一的一个参数。如果不是更重要的话，那么重要的是气体和络合物之间的反应率，即吸附的解析给定量的气体进入或构成络合物所需要的时间。增加或增到最大的反应率，导致增加或改进系统所能传送的功率，也就是，在一个时间周期内传送更多的能量，其转变成更多的加热能力和/或冷却能力，或系统的功率容量。通过金属盐和吸附极性气体所形成的络合物，其特征在于，在吸附反应期间，发生显著地、和典型地实质上的体积膨胀。其中在没有通过限制体积膨胀来控制反应产物的密度的情况下，使吸收反应继续进行，而最终的反应产物不能得到所希望的凝聚的，自承载质量，代之以，产物是多孔的和粉末状，而产物质量将不保持其形状或结构。况且，一旦这样形成络合物，所希望的产物的物理特征，就基本上是不可逆的，除非在不发生有限的膨胀、相继地解吸和吸附。并且通过进一步的吸附或解吸不能得到所需要的结构，除非络合物被解吸了而后被导入体积上受到限制的热交换器（反应室）腔中并且按照本发明进行反应。同时

发现,在与在吸附反应过程中考虑了热量和质量转移反应产物的体积膨胀受到限制,其密度受到控制的反应产物相比之下,这样的体积上不受限制的络合物反应产物,实质上具有减少的吸附/解吸反应率。对于许多络合物来说,通过在种种条件下进行至少初始吸附反应,增加了吸附和解吸反应率,而种种条件为的是得到的络合物,具有不同于没有起反应的盐的物理结构,而且其至少部分物理上是凝聚的、内聚的、自承载质量。通过在初始吸附反应过程中,限制形成络合物的体积膨胀,来优选络合物的密度,从而得到这样的反应产物。反应率取决于固体的热传导性以及它的主体扩散率。为了优选反应率或使反应率增加到最大,必须达到为高能或者具有足够质量转移的平衡的热传送,或者通过固体的气体的扩散提供的在导热性和孔隙率(气体传送)之间的最佳平衡。

本申请的目的是进一步描述和限定达到改善反应率的准则,如在我的美国专利 5,298,231 中所公开的一样。可以认为达到改善反应率的重要准则是,设计和使用一种吸附反应器,其具有热和质量扩散路程长度,在所限定的范围之内。本申请中将描述为了达到这样的结果所须的,特定反应参数和装置特征,以及构件。初始吸附反应可以在使用过的反应容器中进行,或者在适合的条件下在某些其它反应场合中进行,此后,将反应质量传送到装有对于相继的反应限制体积膨胀装置的最终反应容器中。在本发明的一个实施例中,一个用于改善在极性气体反应剂和无机金属盐之间的反应率的方法,包括在一个给定的反应器或反应室中,分别测定气体反应剂通过金属盐和热扩散路程和质量扩散路程的独立参数,测定在反应室中气体和盐之间的经济上最佳反应率;测定达到最佳反应率所需要的络合物的反应密度;以及在为了得到所

希望的结果有必要来保持理想络合物性质，所需要的那样条件下进行反应。

图 1 表示装有许多固定体积的反应室的反应器中心部分；

图 2 是图 1 反应器中心部分的侧剖面图；

图 3 表示另一个反应器实施例的透视图；

图 4 表示多管散热板反应器中心部分；

图 5 表示使用多层气体渗透材料设计的一种反应器，例如，在多管散热板反应器中心部分之间夹心以耐火砖；

图 6 表示带有槽的多管散热板反应器中心部分，以便沿着反应器散热板插入气体渗透材料；

图 7 表示在反应器散热板之间吸附剂层内的间隙中插入气体渗透隔板的一种反应器中的部分设计；和

图 8 表示又一个反应器中心部分设计的剖面图。

按照本发明，在用来产生高功率密度的条件和装置中，进行固体—气体吸附反应，也就是气体在固体上的吸附和解吸。这样的反应最好是能达到，每单位吸收剂质量有最大的功率密度，每单位反应器质量有最大的功率密度，以及每单位所希望的或所需要的反应器体积有最大的功率密度。按照本发明改善反应率的反应的半—循环时间，也就是吸附或解吸反应时间，进行小于 30 分，最好小于 20 分左右而典型地在 3 和 15 分之间。应该清楚不是所有的应用要求吸附和解析相同的时间，而在一些情况下这些反应的一种或两种都可以短到 2 分钟左右，同时在另一种情况中，反应的一种可以延长几分钟甚至超过 20 分钟。况且，在有部分负载的情况中，当该设备没有予期产生其全部冷却容量，冷却，加热或功率时，为了限制固有的循环过程和避免不需要的热量损失，可以延长反应时间。应该理解全循环或满循环

时间周期，也要求一个调节或改变在吸附和解吸半一循环之间的压力的时间周期。所以，满循环时间周期包括半一循环时间加上两个压力一温度调节时间的和，而后者典型地是每个几秒钟，直到几分钟。

最佳反应率取决于许多独立参数，其包括吸收密度、质量扩散路程长度，热量或热扩散路程长度，以及热力学工作条件。后者包括整个过程的条件，也就是该过程在其中进行的特定的温度和压力条件，也就是该过程在其中进行的特定的温度和压力条件，压差或 ΔP ，也就是，在工作或系统压力和络合物平衡压力之间的差别，以及逼近温度或 ΔT ，对于初次吸收反应 ΔT 典型地大于 $8^{\circ} K$ 。最后，必须考虑特定的盐和，在该盐和一种特别选定的极性气体之间所形成的络合物的参数，应该清楚这样的盐类和最后得到的络合物的特征，包括由此平衡的压力，在确定平衡前述参数以期最佳化反应条件，和得到把反应率增到最大的系统，是极其重要的。当在这有时使用这个术语“最佳化反应产物”或“最佳络合物”是指一种络合物，其中极性气体在金属盐上的吸附过程，是在该过程的种种条件下进行的，而最终络合物反应产物具有前述特征，从而导致经济上是最佳的。

每一个反应室或反应器或反应器组件具有的尺度，分别对于测量或测定热扩散路程长度（热传送），和质量扩散长度（质量转移）提供了基础。该热扩散路程长度是由一个高度热传导表面到络合物质量中心的距离。一个导热散热板是这样的一个热传导表面的例子。在这个例子中，在给定反应器中的热扩散，主要是散热板数目的函数，也就是反应器组件每单位长度（高度）的散热板的数目。每单位反应器长度上的散热板数目越多，热扩散性就越好，和更少的热扩散路程长度。观察图 1 和 2，其表示了一个简化的反应器组件的两维视图，在

从传送热流体导管 10 径向延伸的板 12 和 14 之间有一个反应室。热扩散路程是由最远的络合物的粒子到最靠近热传导表面之间的路程。所以,对于散热板或板 12 和 14 这间的反应室,简化的热扩散路程长度是两个散热板 12 和 14 之间距离 A 的一半。按照本发明,热扩散路程长度是小于 4.5 毫米,较好是 4 毫米或更小,而更好是 3 毫米或更小。使用在此公开的一组最好的盐类,最佳的热扩散路程长度是在 0.6 和 3.2 毫米之间。这种情况也相应于散热板的数目在每英寸至少有 4 个散热板,而最好是在每英寸有 9 到 25 个散热板(1.4 毫米到 0.5 毫米热扩散路程长度),如果实际制造是为了最佳功率密度的要求,还要更多的散热板。在下面的表 I 中,表示了一些特定的盐的优选的热扩散路程长度。应该清楚,尽管管壁的表面,对热扩散路程长度也是一个贡献者,但是,这样的简化路程长度的确定,却没有考虑管壁的影响。典型的适合的和实际上散热板的厚度,将从 0.07 毫米左右变化到 2 毫米左右。在热扩散长度相对短的场所,通常最好有更小的散热板厚度。将典型的散热板的厚度定到,在与解吸或吸附逼近的温度相比,在散热板中给出一个小的温度下降或上升。对于任何三维反应室,能很容易确定测量或测定的热扩散路程长度。在图 1 和 2 中表示的反应器的中心部分,仅仅是作为图例,而在美国专利 5,298,231 中,所表示的和所描述的其它反应器,也是有用的设计例子。

散热板的大小和形状、或热交换器或热传导表面,是基于所属领域普通技术人员所知道的普通的热传送计算得到的。例如,再观察图 3,图示的热交换器,装有许多热交换器表面或散热板,它们沿着热交换流体导管 30、垂直地、径向地向外延伸。相邻板之间的距离是

变化的，这是因为不平行的相邻板之间不同的反应室类似楔形形状所致。然而，在各自板的内端和外端之间的中间点，将测量两个相邻板 3 6 和 3 8 之间的平均距离。在设计散热板的高度是十分低或者小，或散热板的数目是很少的反应器时，在测定热扩散路程长度中，盐或铬合物分子到主要的热传送表面例如管或板的距离，也变成十分重要。进行测量和测定热扩散路程长度，而无关于相邻固体散热板的形状或大小，或无关于由热交换器导管延伸和与热交换器导管热连通中，这壁表面或无关于通过反应器导管延伸。这样的热交换表面、壁或散热板，通常也包括气体渗透反应器组件的壁，该壁限定或构成反应器的室、或在反应器内的室。

在图 4 - 7 中表示了其它适合反应器中心部分设计的例子。图 4 反应器中心部分是利用多个管 1 0 的管散热板反应器，而管 1 0 是用来引导热传送流体，在与板或散热板 1 2 和 1 4 之间和气体渗透壁 1 6 所限定的吸附层的热接触中，通过反应器。在图 5 中，一层气体渗透材料 2 4 例如耐火砖等，夹在反应器中心部分 2 5 和 2 7 之间。一种反应器装有像所希望那样的许多层反应器中心部分，和气体渗透材料。耐火砖可围绕着反应器散热板或板 1 2 的周边延伸，由此可以插在整个的反应器中心部分内。在图 6 和图 7 中表示的反应器中心部分，图示了气体分布装置另外的例子。在图 6 中，在反应器板 1 2 中构成了许多细长的槽 1 8，以便安装气体渗透材料如耐火砖、浮石、厚板或薄板的渗透陶瓷，渗透水泥、多孔塑料泡沫或类似物。在图 7 中，这样的气体渗透材料构成的圆盘 2 2，等间距放置在吸收剂盐层 2 0 之内。在这两个实施例，因为质量扩散路程长度，特别是平均质量分布路程长度像以后将进一步解释那样，被减小或最佳化，所以，

增加了通过盐或络合物质量的气体分布，并且改善了反应率。在图 8 的反应器中心部分设计中，插入包含在散热板 4 2 之间多层吸收剂盐 4 4 的内芯。在反应器中心部分的中央，装有气体渗透材料部件 4 6（耐火砖等），所有的它们被密闭在反应器壁 4 8 中，而壁 4 8 上装有许多外热交换散热板 5 0，这些散热板由壁径向地向外延伸。这样的反应器设计，特别适合于空气-冷却反应器系统。其它的热传递散热板设计和形状如锥形或螺旋形散热板等等，也可以用在反应器中心部分的结构中。

如上所述，尽管热扩散路程长度是极重要的参数，可是质量扩散路程长度，也就是，冷冻剂分子进出吸附颗粒或分子的路程长度，在反应器中或反应器室中，要求也是十分苛刻的，在其中，按照本发明，通过限制体积膨胀，控制反应产物质量密度。为了达到高反应率，按照本发明，必须把反应器或反应器装置设计成，在相对短的时间周期内，在吸收剂质量之内有张力移动冷冻剂一个基本数量。因为上述理由，反应器质量扩散路程长度，是极端重要的。通过测量气体进入吸收剂质量（反应室或组件）的点或表面，到相对的端部或室壁之间的距离，在吸附和解吸循环期间内，该距离表示气体必须进出络合物分子或颗粒而向外扩散到的最大距离，以此来测定质量扩散路程长度。例如，再观察图 2，在所示的简化的两维反应器中，气体渗透壁 1 6，围绕热交换散热板的外缘延伸，而通过该壁气体进出反应室。由气体渗透壁到沿着导管 10 的反应室对着的内表面，是距离 B，该距离 B 可以很容易测量和测定。也观察图 3 中的反应器，最大质量扩散路程长度尺寸，将是在每一个反应器散热板外缘和沿着导管 3 0 延伸的内部散热板边缘之间的距离。而且，对于任何反应室的大小或形状，上述

尺寸是很容易测定的。然而，在测定理想的，最好的或最佳的质量扩散路程长度时，重要的见解是必须相对气体分布装置，也就是，排气孔、通风口等，考虑吸附粒子的整个质量，而从排气孔、通风口等，气体进出反应室内的吸附剂质量中。也应该清楚，通过吸附剂质量的冷冻剂流，进出吸附场地，既不是简单地基于通过多孔介质气体的渗透或贯穿，也不是仅仅基于通过限定体积内的稠密产物质量的气体贯穿。换言之，在当今的化学吸附反应过程中，络合物吸附剂改变了其整个过程的性质，这是因为它配位并吸附气体分子。由于配位典型地是，在一个或更多的配位球中，在络合物上吸附极化气体，所以，在吸附过程期间，配位场地有效作用范围和配位极性气体分子堆积导致面对进来的极性气体分子的屏蔽，两个都能影响吸附率。因此，质量率路程长度或平均质量扩散路程，变成极为重要和苛刻以求按照本发明得到高反应率和高功率密度。所以，在任何反应器中，对于考虑的吸附粒子，不只是最大的质量传送距离，而且气体必须扩散进出所有的质量颗粒的平均值或平均距离。像在这所使用的术语，平均质量扩散路程长度或距离，定义为所有颗粒中的每一个颗粒到气体渗透表面的最短距离，把它们进行数学平均得到的距离，而渗透表面边缘标志物是该络合物，气体分布入口、出口或其它气体分布装置。所以，平均质量扩散路程长度

$$= \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$$

此处 d_i = 从第 i 个 (i th) 粒子到气体渗透表面的最短距离，
和 n = 粒子的数目。

按照本发明，对快速吸附和解吸反应，在小于 30 分左右而最好小于 20 分钟中，吸收显著量的理论上可用的冷冻剂配位球，对于每次吸附和解吸循环，平均质量扩散路程长度小于 15 毫米，最好是 13 毫米或更少而更最好是小于 8 毫米。为了满足上述严格的要求，反应器或反应器室或装置的室，最好设计成使得以上定义的平均质量扩散路程，在这样的反应器中是 15 毫米或更小，而在上述的反应器或室中，有吸附剂和气体分布构件，也就是，管，反应器壁，通道，入口，排气孔、通风口等。对于公开在此的一组较佳的盐，最佳的平均质量扩散路程长度是为 3 和 7 毫米之间。在下面表 I 中表示了，对某些特定的盐，特定的较佳的平均质量扩散路程长度范围。

由上所述，很明显通过选择或设计一种反应器，具有反应室（组件）具有所希望的散热板深度和反应室高度的尺寸，可以改变或变化热和质量扩散长度。增加散热板的数量或反应器每单位长度的散热板的数目，将增加系统热传导性并减小热路程长度。同样的，通过选择或设计一种反应器，在气体渗透装置和对着反应室的内端之间有更大的或更小的距离；可以反应选择质量扩散路程长度，而在更替吸附和解吸反应相期间，气体反应剂通过气体渗透装置，例如，附加的槽、气体管或气体渗透材料诸如耐火砖、多孔水泥，烧结的金属或陶瓷等等，可用于反应器装备设计中，以便增加气体入口和出口的曝露，用以减少质量扩散路程长度。在设计或选择反应器或反应室结构中，可以研究并选择这两个独立参数，以便使得一个反应器，具有理想的热扩散和质量扩散路程长度，给出最佳或较佳反应率的反应室。显然，

按照本发明，最佳反应器能够达到所希望的反应率或功率密度，将具有如前所述的热（热量）和质量扩散路程长度。

在设计反应器中心部分，按照本发明，为了最佳化反应器组件或反应室尺寸，尽管从反应率观点来看，相对短的气体扩散路程是希望的，可是，热交换硬件对于吸附剂的重量比，可以变成起阻碍作用。为了平衡这些特征，可以使用下列原理。热传送表面的延伸，可以由导热的和有比在络合物中所受到的更小的气流阻力的气体渗透材料所制成。为了这样的优点，反应器中心部分散热板本身，可以设计成导引气体通过散热板或板的表面直接进到在其每一个边上的吸附剂层，或者按另一种方式和散热板接触。适合于散热板材料的例子，有烧结的和粉末烧结的金属、金属泡沫，或者高传导性的非金属陶瓷、或者其它的多孔材料。利用这样的散热板用于热传送和气体分布，而以上所述的质量传送距离，例如，特别是关于图 2 中的距离 B，将不再使用，由于有散热板或板 1 2 和 1 4 组成的质量分布表面，因此，尺寸 A 将成为被考虑的热和质量传送路程的距离。其次，在使用气体渗透反应器散热板传送热和质量不理想场合，可以使用如图 7 所示的在反应器散热板之间等间距离放置的气体渗透盘。与固体反应剂和气体冷冻剂可比的，这样的气体渗透盘材料提供了低的气体阻止作用，并且实质上增强并贡献到，在整个的固体吸附剂中增加的气体分布。为了增加通过络合物的气体扩散，第三种手段是通过使用气体渗透或多孔材料加到盐上，然后，将这种混合物引入反应器中心部分中。特别有兴趣的是材料可以混合以吸收剂盐，并且材料具有的几何形状，对于通过盐和络合物质量的气体，提供定向流动。这样的材料在此称为气体定向流混合成分，或气体分布混合物。这些材料可以用于增强整

个气体或冷冻剂传送、进出络合物或混合物的吸附场地，而该混合物包含络合物并有细长的或延伸的微孔表面的成分，例如微孔管或其它的适合的几何形状的材料，而该材料是气体渗透的并且在吸附和／或解吸期间内，该材料有气体传送阻力低于络合物吸收剂。这样的材料的例子，包括多孔金属，塑料或陶瓷泡沫，多孔水泥，陶瓷，烧结金属以及粉末烧结金属（铁类的或非铁类的），多孔金属或管，钢丝网管以及类似物，所有这些都是气体能渗透的。对于烧结的和粉末烧结的金属以及多孔管的代表供应厂商是太平洋烧结金属和多孔管股份有限公司。钢丝网管的供应商是泰林德（Tyliner）。渣卡（Zircar）纤维陶瓷公司是陶瓷制造商，而陶瓷例如二氧化锆、铝土，铝土-硅石、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 和 CeO_2 。粉末烧结的和烧结的构件，可用的是钢，不锈钢和许多合金，例如镍、铬、钼、钨等。同时多孔金属管，可用的是铝、钢、不锈钢、蒙乃尔合金和许多其它合金。包括管或多孔棒的钢丝网材料，可用的是几乎所有金属、塑料、陶瓷和类似物。用于粉末烧结、烧结或丝网微孔管所挑选的特定金属或合成材料，不是特别严格的，只要把它与在过程进行条件下的气体和吸附剂相比就十分清楚。在一些情况下，最好是材料具有更高的热传导性，如果这样的成分也有可能增强热传送的话。尽管对于气体定向流混合成使用的特定材料要求不是苛刻的，可是，在任何这样的材料中，重要的要求是孔或孔隙的大小，而无关于它们的形状，例如管、盘、丝、板或片。由于吸附剂的颗粒大小，又因为固体迁移进入气体分布孔隙被避免了，较佳的气体分布孔隙或开孔是小于 100 微米，最好是小于 50 微米，但是决不能比实施的更大以避免这样的迁移和吸留或者孔隙的插入，除非一个薄的表面覆盖物保护大体积的气体分

布成分阻止这样的迁移。对于以上描述的盘，管和网丝构件的典型尺寸是最小的直径或盘的厚度有 0.1 毫米左右并且最好更大。因为机械原因，板的厚度至少要那么厚。在厚度限制以外，没有技术限制的需要，然而，为了实施上的原因，对于管和丝网管，厚度大于 4 毫米，对于盘和片厚度是 5 毫米，而对于 10 毫米的板，经常没有产生任何好处。这样的气体定向流混合成分可以引入并与吸收剂盐合成物混合，以有效量例如按体积直到百分之几和直到 30% 进行引入和混合，并且还可以定方位，在反应器中心部分中，以便有效地传送气体到最希望的和最远的吸剂粒子上。也希望这样的成分与反应剂气体（冷冻剂）大气接触或者至少相对地非常接近，为的是避免通过络合物过度的传送，先于气体达到气体分布混合成分，以便气体分布或质量扩散界而实际上是气体分布混合成分和络合物的界面或边界。

应该清楚和理解，由于使用装置的过程参数的不同，所谓“最佳”反应器组件或反应器室尺寸和散热板高度和/或数目或吸附剂密度将产生变化。例如，该装置是用在热泵的场合，该最佳反应室尺寸和/或结构包括散热板数目，散热板高度等等，可能完全不同于用在热能储存的反应室或低温冷冻器环境。在热泵中，反应循环时间相对地是短的，并且具有 ΔP 典型地是 1 巴左右或更高，和逼近温度 ΔT ，典型地是在 10° 和 30° K 或更高，热和质量传送的最佳化是十分重要的。在另一方面，对于热能贮存系统， ΔP 通常小于 1 巴，典型地是在 0.15 左右和 0.6 左右之间，而 ΔT 通常是在 4° K 左右和 8° K 之间，质量扩散路程长度（质量传送）的判断标准是显著地大于热传送。同样地，在低温冷冻器装置应用中，为了达到冷却温度在 -70° F 范围，压力逼近（ ΔP ）是很低的，典型地是 0.1 巴左右，

与装置的热传送特征相比，质量扩散路程长度是非常重要的。所以，在这样系统中，需要或希望有的是设计该装置具有相对短的质量传送路程和/或混合物密度，以便最佳化质量传送或质量扩散路程。因此，虽然对于本领域的普通技术人员来说，最佳化反应器组件或反应室，将通过研究前述参数来考虑打算使用的设备。

另一个要测定的参数是在反应室腔内每单位体积内盐的质量，或者引入反应器的固体颗粒金属盐的装载密度以及最终络合物反应产物的最佳密度，对于吸附和解吸气体反应剂进出络合物，以达到最佳或希望的反应率。为了得到希望的或最佳的络合物密度，在有固定体积的反应室中，引入反应室中没有起反应盐的量或体积必须是充足的，因此，在吸附过程反应期间，当产生络合物反应质量结构时，体积膨胀的结果在每一个反应室中或组件中，充满了具有希望密度的新构成的络合物结构的合成物。通常，尽管，全部吸附络合物的密度，通常是更高的，然而，形成络合物的密度将低于初始反应以前盐的密度。络合物的密度也将变化，这决定于工作条件，也就是，压力和温度。在不同的温度和压力下，每种盐和络合物起反应多少有点不同。所以，必须考虑这样的工作条件，以及络合物的平衡压力和逼近压力。因此，也必须独立地测定，在这样的工作条件下，每一种络合物的最佳密度。按照本发明，在热交换器腔中，与氨起反应的吸附剂盐的装载密度，优选的是在约 0.2 和 1.0 克/厘米³ 之间而最好是在约 0.3 和 0.8 克/厘米³ 之间，但是对于具有高堆积或注入密度的盐，装载密度可以超过 1 克/厘米³，尤其是对于相对高分子量的吸附剂而言。然而，按照本发明，这些密度范围也必须考虑上述所公开的热和质量传送参数。所以，在前述限制范围内，选择的盐密度是用于反应器或

反应室中，而该反应器或反应室具有如前所述并在以前描述过的热扩散路程长度和／或质量扩散路程长度。在氨冷冻剂系统中使用的某些特定的吸附剂盐的，较佳装载密度范围。也表示在下面的表 I 中。还应该清楚，这样的密度不打算绝对的或独立的使用在具有热和／或质量扩散路程长度在以上描述的参数之外的反应器中。在表中，表示的数值是在整个给定的 NH_3 配位阶所在范围内，对于含氨的络合物，没有络合的盐吸附剂的密度。给定的压力是一个系统蒸发器典型使用的或者所经受的压力，或者是吸附反应器对另一个系反应器的压力或者对一个冷凝器的压力或者对于另一个吸附反应器的压力。表示密度值的单位是克／厘米³，而平均质量扩散路程长度和热扩散路程长度值的单位是毫米。如果盐的装载密度超过一定值，在该值下对于完全气体吸收没有提供充足的体积的话，那么实际气体吸收可能小于配位阶。

表 I

络合物	压力 (磅／吋 ²)		最佳范围	较佳范围
$SrCl_2 \cdot 1/8$	40 以上	密度	0.5到0.7	0.4到0.9
		质量	3到7	2到8
		热	0.6到2.5	0.5 至3.5
$SrCl_2 \cdot 1/8$	40 以下	密度	0.4到0.7	0.4到0.8
		质量	2.5到7	2到 8
		热	0.6 至2.5	0.5到3.5

表 I (续)

络合物	压力 (磅/吋 ²)		最佳范围	较佳范围
CaBr ₂ , FeBr ₂ 或 CoBr ₂ · 2/6 CrBr ₃ · 0/3	40 以下	密度	0.5到0.8	0.4到0.8
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
CaBr ₂ , FeBr ₂ 或 CoBr ₂ · 2/6 CrBr ₃ · 0/3	40 以下	密度	0.5到0.8	0.4到0.8
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
CaBr ₂ , FeBr ₂ 或 CoBr ₂ · 2/6 CrBr ₃ · 0/3	10 以下	密度	4到0.7	0.3到0.7
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4

表 I (续)

络合物	压力 (磅/吋 ²)		最佳范围	较佳范围
CaCl ₂ · 2/4, 4/8	40 以上	密度	0.4到0.6	0.3到0.7
		质量	3到6	2到8
ZnCl ₂ · 0/1, 1/2		热	0.7到3	0.5到4
ZnCl ₂ · 2/4, 4/6				
CaCl ₂ · 2/4, 4/8	40 以下	密度	0.3到0.6	0.3到0.7
		质量	2.5到6	2到8
ZnCl ₂ · 0/1, 1/2		热	0.6到3	0.5到4
ZnCl ₂ · 2/4, 4/6				
CaCl ₂ · 2/4, 4/8	20 以下	密度	0.2到0.6	0.2到0.6
		质量	2.5到6	2到8
ZnCl ₂ · 0/1, 1/2		热	0.6到3	0.5到4
ZnCl ₂ · 2/4, 4/6				

表 I (续)

络合物	压力 (磅/吋 ²)		最佳范围	较佳范围
SrBr ₂ · 2/8	40 以上	密度	.5到1.4	.5到1.8
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
SrBr ₂ · 2/8	在25和40之间	密度	0.5到0.8	0.4到1.1
		质量	3到6到	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
SrBr ₂ · 2/8	25 以下	密度	0.4到0.8	0.4到1.1
		质量	2.5到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
LiCl · 0/3 (阶)	40 以上	密度	0.3到0.5	0.2到0.6
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
LiCl · 0/3 (阶)	40 以下	密度	0.2到0.5	0.2到0.6
		质量	2.5到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4

表 I (续)

络合物	压力 (磅/吋 ²)		最佳范围	较佳范围
MnCl ₂ · 2/6	40 以上	密度	0.4到0.8	0.3到0.9
		质量	3到6	2到8
MgCl ₂ · 2/6		热	0.6到3	0.5到4
MnCl ₂ · 2/6	40 以下	密度	0.3到0.7	0.2到0.8
		质量	2.5到6	2到8
MgCl ₂ · 2/6		热	0.6到3	0.5到4
CoCl ₂ · 2/6	40 以上	密度	0.4到0.8	0.3到0.8
		质量	3到6	2到8
CrCl ₂ · 0/3, 3/6		热	0.6到3	0.5到4
VCl ₃ · 0/3, 3/5				

表 I (续)

络合物	压力 (磅/吋 ²)		最佳范围	较佳范围
CoCl ₂ · 2/6	40 以下	密度	0.3到0.8	0.2到0.8
		质量	3到6	2到8
CrCl ₂ · 0/3, 3/6		热	0.6到3	0.5到4
VCl ₃ · 0/3, 3/5				
CoCl ₂ · 2/6	15 以下	密度	0.2到0.7	0.15到0.7
		质量	2.5到6	2到8
CrCl ₂ · 0/3, 3/6		热	0.6到3	0.5到4
VCl ₃ · 0/3, 3/5				
CoCl ₂ · 0/1, 1/2	40 以上	密度	0.5到0.8	0.4到0.9
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
CoCl ₂ · 0/1, 1/2	40 以下	密度	0.3到0.8	0.2到0.9
		质量	2.5到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4

表 I (续)

络合物	压力 (磅/吋 ²)		最佳范围	较佳范围
BaCl ₂ · 0/8 NH ₃	2 5 以上	密度	0.5到0.9	0.4到1.0
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
BaCl ₂ · 0/8 NH ₃	2 5 以下	密度	0.4到0.8	0.3到0.9
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
NiCl ₂ · 2/6	4 0 以上	密度	0.3到0.7	0.2到0.7
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
NiCl ₂ · 2/6	4 0 以下	密度	0.2到0.6	0.2到0.7
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
CaI ₂ · 2/6	4 0 以上	密度	0.4到0.9	0.4到1.0
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4

表 I (续)

络合物	压力 (磅/吋 ²)		最佳范围	较佳范围
CaI ₂ · 2/6	40 以下	密度	0.3到0.9	0.3到1.0
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
CaCl ₂ · 0/1, 1/2	40 以上	密度	0.4到0.7	0.3到0.9
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4
CaCl ₂ · 0/1, 1/2	40 以下	密度	0.2到0.7	0.2到0.8
		质量	3到6	2到8
		热	0.6到3	0.5到4

CuCl, CuCl₂, SnCl₂, AlCl₃, NaCl, KCl 及 FeCl₂ 的氨络合物和多种金属氯化物盐带有至少包括

Cr, Cu, Zn, Sn, Al, Na, K, Sr, Ca, Co, Fe, Ba, Mn, Mg, Li, Ni 中的一种金属:

40 以上	密度	0.4到0.8	0.3到0.9
	质量	3到6	2到8
	热	0.6到3	0.5到4

表 I (续)

<u>络合物</u>	<u>压力 (磅/吋²)</u>	<u>最佳范围</u>	<u>较佳范围</u>
	40 以下	密度 0.3到0.8	0.2到0.8
		质量 3到6	2到8
		热 0.6到3	0.5到4

Cr, Cu, Zn, Sn, Al, Na, K, Fe 的溴化物、碘化物, 硫酸盐、硝酸盐、过氯酸盐和多种金属吸附剂带有至少Cr, Cu, Zn, Sn, Al, Na, K, Sr, Ca, Co, Fe, Ba, Mn, Mg, Li, Ni, 的一种金属和多种阴离子盐:

40 以上	密度	0.4到0.8	0.3到1.0
	质量	3到6	2到8
	热	0.6到3	0.5到4

40 以下	密度	0.3到0.8	0.2到0.9
	质量	3到6	2到8
	热	0.6到3	0.5到4

人们发现, 对于给定压力和温度, 较低分子量的盐通常倾向于在较低装载密度下最佳化, 而具有更高分子量的盐, 在更高装载密度下最佳化。人们还发现, 对于具有分子量200左右或更多的某些盐, 例如, 一些溴化物、碘化物、草酸盐、硫酸盐并且更重要地是这些盐具有浇注密度在每升1千克左右, 该系统工作的范围在40-45磅

／时² 以上，适合装载密度在约 1 克／厘米³ 以上，并且直到 1 . 8 - 1 . 9 克／厘米³ 还可使用，这是因为在一个限定的膨胀体积中，这样的盐稠密度得足以继续膨胀。此外，对于这样的盐和对于这样使用的高压，可以增加质量扩散路程长度 2 或 3 毫米。况且，在低压冷冻剂例如水、酒精（甲醇、乙醇、丙醇）和胺（甲胺，乙胺，双胺），的场合在与氨相比之下，最佳密度和／或扩散路程典型地更低。

知道产生络合物膨胀特征的本领域的普通技术人员，也能够测定。起始的，没有起反应的，被引入反应室的特定金属盐的数量，按照本发明，该金属盐量决定该密度，而络合物膨胀特征，取决于选择的盐和极性气体，所使用的工作条件，以及测量和测定反应室或室的独立气体扩散路程和热扩散路程的大小。由于结合以质量扩散和热传递过程的络合物的性质，并考虑达到理想系统特征的，以上叙述的其它参数，通常通过实验上改变逼近温度和／或压力，以及反应的绝对温度、混合物密度和反应器组件的几何形状，并且测量相应的吸附率和它们的范围，来实现该系统的最佳化。

通过最佳化的热扩散和质量扩散路程长度以及络合物密度，在反应器中反应率的特别改善，导致了反应器经济效益的实质的改善和增加。上述改善实质上影响络合物的效率而随之产生的是对于在给定反应循环周期内系统或装置所能提供的能量的数量的影响。例如，在某些装备应用中，反应率近似 1 0 - 1 5 克分子量／克分子量-小时，意味着半循环周期是 1 0 到 1 2 分钟左右，也就是要求 1 0 分钟时间由络合物吸附或解吸气体配位体所希望的量。相比之下，反应率 2 5 到 3 5 克分子量／克分子量-小时意味着半循环周期 5 到 7 分钟左右，由此，可从给定工作时间周期的这样系统中得到近似两倍的能量。如

前所述通过使用最佳反应器得到的高反应率，不仅对于短的循环周期能保持，而且对于周期长达20分也能保持。所以，6克分子量/克分子量-小时以上的反应率，典型地10-20克分子量/克分子量-小时可以维持至少6分钟，典型地直到12-15分钟，而对于某些反应长达20-30分。前述反应率数字是平均的，其是基于直到反应完成的时间或换言之直到反应结束时间内的反应率的平均。对于任何给定大小的反应器系统，这样的改善直接转变成实质地增加冷却和/或加热或功率能力。因此，通过减少循环时间结果增加了反应率，对于用于该系统或装置的络合物的给定量或质量，冷却剂能力的吨位相应地增加了。这样的改善便于使热泵或同样的冷冻或功率器件有更大的冷却和/或加热或功率能力，利用这样的改善或实质上更小和更轻的热泵或其它器件，来产生一个给定量的冷却和/或加热能力。

按照本发明，在限制反应产物膨胀体积的条件下，实现了吸附反应过程，并且其结果可以产生一种络合物固体，其物理质量不同于没起反应盐的物理质量。没起反应的金属盐典型地是粉末颗粒或颗粒状物质，通常以固体和没配位的形式、可灌注并自由流动，并且其很容易和它所引入的反应室的内部形状一致。在吸附反应条件下，形成了络合物。在其中按照本发明，通过限制体积膨胀，控制和最佳化反应产物的密度来进行的，该络合物反应产物通常具有实质上不同的结构和物理性质，其至少是部分地不动和自承载。对于许多种盐，随着有体积膨胀控制的单次吸附循环之后，基本上全部络合物反应产物是粘稠的、凝聚的、粘聚的，自承载的质量，其保持它的形状、甚至在气体反应剂基本上完全吸收之后，从此和此后在限制体积的反应室中通过反复吸附/解吸循环，仍然保持它的形状。对于其它的络合物，反

应产物的一部分有前述特性。况且，如果在整个吸附过程中，保持限制它的体积的话，那么络合物反应产物质量，将保持它的新结构，没有分解或变成粉末，除非它受到实质的物理上的滥用或损坏。

特别是， SrCl_2 ， SrBr_2 ， CaCl_2 ， CaBr_2 ， CaI_2 ， CoCl_2 ， CoBr_2 ， BaCl_2 ， BaBr_2 ， MgCl_2 ， MgBr_2 ， FeCl_2 ， FeBr_2 ， NiCl_2 ， ZnCl_2 ， MnCl_2 ， MnBr_2 ， CrCl_2 ， SnCl_2 ， SnBr_2 以及 LiCl 的与氨化合的络合物，按照本发明在限制体积的条件下进行反应时，发现质量均匀的形式是稳定的或是不动的，该均匀质量是粘稠的并且物理结构十分自一承载。取决于装载密度，与氨化合的络合物 $\text{CaBr}_2 \cdot 2-6(\text{NH}_3)$ 的结构，是一种不是永远全体或完全不动、粘聚或均匀的络合物的例子。应该清楚，按照本发明构成的改善的络合物的高反应率，不是取决于不同反应产物的特殊的物理特征。所以，改善的反应率是在有适当的热和质量扩散路程长度的吸附过程中，通过适合的控制和限制体积膨胀而构成的反应产物所固有的；而无关于是否最后产物是完全凝聚的，自一承载和物理上均匀，或者是否它只是部分凝聚和自一承载。因为在前述吸附反应过程中构成的反应产物，通常对着反应室表面膨胀，所以由于与反应器热传送表面物理接触的程度，反应产物也提供了改进的热传送。没有使用其它的粘合剂、添加剂、机械烧结、烘焙或类似的，而得到前述络合物的结构，但是，通过在适当的体积膨胀限制和密度保持的条件下进行吸附反应，实质上排它地实现的，典型地是在吸附进行之前，用空气除去吸附室内其它物质。如前所指出的，在反应器中或系统的反应组件中，在有体积膨胀限制的情况下，，可以进行初始吸附

反应或吸附反应系列,而在该系统的反应组件中,可以使用过的或者是在不同的反应器中。所以,吸附反应可以首先在一个分离的容器中进行,在适当的盐负载和体积膨胀阻止或限制条件下进行,以便达到希望的物理上自一承载、粘聚和凝聚质量,然后可以从初始反应器容器移出质量,再放入有体积膨胀限制装置的终端系统反应器中。因为这样所形成的络合物反应产物,是在按照本发明的反应条件下形成的,所以,在不同的反应器中,络合物的反应质量将起作用,恰如它初始在那里形成的,并产生同样改善功率密度性能的结果。

按照本发明得到改进反应率的络合物,包括以固体颗粒反应剂形式的金属盐化学吸附反应产物,在其上吸附了极性气体反应剂,与盐能够形成共价的配位键。尽管反应的较佳的名称是“吸附”,然而,有时也称为“吸附或化学吸附反应或产物”。较佳的络合物,公开在美国专利 US-4,848,994 中。较佳的极性气体反应剂是氨、水,二氧化硫、烷醇($C_1 - C_3$)、烷基胺、多胺和磷化氢。较佳的金属盐包括碱金属、碱土金属、过渡金属、特别是铬、锰、铁、钴、镍、铜、钼和铈,以及锌、镉、锡和铝的硝酸盐、亚硝酸盐、高氯酸盐、草酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、以及卤化物,特别是,氯化物、溴化物、碘化物。双金属氯化物盐,其中至少一种金属是碱或碱土金属、铝、铬、铜、锌、锡、锰、铁、镍或钴也是有用的。另外特别有典趣的盐是 $NaBF_4$,其与氨形成络合物 $NaBF_4 \cdot 0.5 - 2.5(NH_3)$ 。其它的络合物是公开在美国专利 5,186,020 和 5,263,330。用在本发明的反应中较佳的络合物是下面的或包括吸附/解吸合成物包含至少一种下列成分。

络合物	X 值
$\text{SrCl}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-8
$\text{CaCl}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-4, 4-8
$\text{ZnCl}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-4, 4-6
$\text{ZnBr}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-4, 4-6
$\text{ZnI}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-4, 4-6
$\text{CaBr}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6
$\text{CoCl}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6
$\text{CoBr}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6
$\text{CoI}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-2, 2-6
$\text{BaCl}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-8
$\text{MgCl}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6
$\text{MgBr}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6
$\text{MgI}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-2, 2-6
$\text{FeCl}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6
$\text{FeBr}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6
$\text{FeI}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-2, 2-6
$\text{NiCl}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6
$\text{NiBr}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6
$\text{NiI}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-2, 2-6
$\text{SrI}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6, 6-8
$\text{SrBr}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-8
$\text{SnCl}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-2.5, 2.5-4, 4-9
$\text{SnBr}_2 \cdot X (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-3, 3-5, 5-9

$\text{BaBr}_2 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-4, 4-8
$\text{MnCl}_2 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6
$\text{MnBr}_2 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6
$\text{MnI}_2 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-2, 2-6
$\text{CaI}_2 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-6, 6-8
$\text{CrCl}_2 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-3, 3-6
$\text{LiCl} \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-3, 3-4
$\text{LiBr} \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-3, 3-4
$\text{NaCl} \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-5
$\text{NaBr} \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-5.25
$\text{NaI} \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-4.5
$\text{K}_2 \text{FeCl}_5 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-5, 5-6, 6-11
$\text{K}_2 \text{ZnCl}_4 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-5, 5-12
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-6
$\text{Mg}(\text{NO}_3) \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-2, 2-4, 4-6
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-6, 6-7
$\text{CrBr}_3 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-3
$\text{CrCl}_2 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-3, 3-6
$\text{VCl}_3 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-3, 3-5, 5-6, 6-7, 7-12
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-1, 1-3, 3-5, 5-6, 6-7, 7-14
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{X} (\text{NH}_3)$	0-1, 1-2, 2-4, 4-5

如前所示，实际的吸附和／或解吸反应周期或半循环周期可短到2分钟或甚至更少（对于爆炸一型应用），并且在一定成分负载条件

下或特别设计的过程条件下,可以延长到 20—25 分钟。然而,如果半循环进行时间超过 35 分钟,那么本发明上述优点,也就是反应率将急剧地减少。在任何特定的吸附或解吸反应过程期间,并在本发明的前述条件之下和使用具有改进热和质量传送气体扩散路程长度以及较佳热路程长度的反应器,使吸附可以在相对快的速率下进行,对于几分钟,典型地至少 6—12 分左右、经常、甚至 15—25 分同时反应产生显著的进步或者反应完成度。应该清楚,对于任何给定的,在前面公开的络合物,理论的完成吸附过程取决于在特定的过程温度和压力条件下,实际可用的配位范围,其通常小于各自络合物的理论值(表 II)。况且,应该清楚,按照本发明设计的反应器,目标在于高反应率和/或宁可接近逼近压力和温度也不反应完全。然而,在反应器中进行吸附过程期间,在过程的温度和压力条件之下,在盐或络合物上冷冻剂的反应,典型地能进行到至少 50% 的实际可用的配位球吸附能力,在 15 分钟之内或更少的时间,而该反应器具有前述的热和质量扩散路程长度和盐负载密度以及按照本发明在体积膨胀限制下进行工作。一些盐和络合物,例如, $\text{CaCl}_2 \cdot 4-8(\text{NH}_3)$ 和 $\text{SrCl}_2 \cdot 1-8(\text{NH}_3)$ 是能够保持 40% 质量或更多的基于固体盐质量的冷冻剂,并且能吸附至少 20% 至于固体盐重量,在小于 15 分钟内。目前其它的盐,诸如 $\text{CaBr}_2 \cdot 2-6(\text{NH}_3)$ 和 $\text{MgBr}_2 \cdot 2-6(\text{NH}_3)$ 是能够保持在 25% 左右和 40% 左右之间的它们固体质量,并吸附至少约 15% 的盐固体质量,在小于 12 分钟内。另外的盐,例如 $\text{FeBr}_2 \cdot 2-6(\text{NH}_3)$, 能够吸附氨等于至少约 10% 的盐干重量,在小于 10 分的吸附过程中。本发明的反应器能够承载,也就是吸附和解吸,至少 20 毫克 NH_3 每分钟和每立方厘米膨胀的吸附剂而反应时间是 30 分钟或更少,在本发明的反应器中,当吸附过程反应期间,限制了络合物体积膨胀。况且,在反应时间限制在 30 分或更少时,这样的反应器是能够承装 10 毫克的 NH_3 每分钟每立方厘米的全部反应器封闭体积,也就是,在过压反应器封闭的全部体积内,如果在小于 30 分钟之内,得到了饱和,那么,通过可能较早完成的吸附,可以限制这样的过程。

反应率典型地取决于反应完成的程度。构成公式

$$\Delta N = \Delta N_{\max}(1 - e^{-kt})$$

此处: ΔN = 反应度(克分子量/克分子量)

$\Delta N_{\max}$ = 最大的反应度(克分子量/克分子量)

t = 时间(秒)

k = 反应动力学值(秒⁻¹)

(k 在此称为反应常数)

能用于描述反应随时间的进程。上述公式采取的技术单位是对本发明络合物吸附反应有用的。反应常数 K 表示对任何时间, 反应进程与时间的关系。由包括 K 和时间的表示式, 能得到反应率:

$$\text{反应率(克分子量/克分子量-小时)} = \frac{\Delta N}{(t \times 3600)} = \Delta N_{\max} \frac{(1 - e^{-kt})}{(t \times 3600)}$$

具有的单位, 如在此所述又是对吸附反应方便的。作为使用这些公式的一个例子, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ 能够络合直到 7 克分子量的氨, 在 1 到 8 阶, 所以 $\Delta N_{\max}$ 是 7。对于时间为 6 分(360 秒)和 K 值为 0.004 秒⁻¹, ΔN 是 5.3 氨的克分子量/盐的克分子量。反应进程远长于 6 分要求在 6 分周期上的一个平均速率 53 克分子量/克

分子量-小时。一个反应常数 0.0004 给出在 6 分钟 ΔN 是 0.94 或者平均反应率 9.4 克分子量/克分子量-小时。对于与任何盐的任何吸附剂结构，给定反应常数 (K)。在任何时间的反应完成度和反应率，很容易予以测定。吸附冷冻剂的实际量和速率，取决于吸附阶的大小， $\Delta N_{\max}$ 。本发明能得到的吸附率、导致下列对反应常数的最小值：

$\Delta N_{\max}$	K
直到 4.5 克分子量/克分子量	0.0004
在 4.5 和 6 克分子量/克分子量	0.0003
在 6 克分子量/克分子量以上	0.0002

这样的反应测定，对于吸附和/或解吸周期小于 30 分是有用的。

提供下列例子以说明改进和参数，该参数是按照本发明使用上述公式，用于测定反应器系统最佳化的参数，此处 $\Delta N_{\max}$ 是能吸附的冷冻剂最大量，和 ΔN 是在时间 t 内吸附量。对于下面例子 K 值是对 ΔN 单位是每克分子量盐冷冻剂克分子量，和时间 t 单位是分。

散热板数

对于保持在 108 °C 和加以氨的压力为 3.93 巴的 $\text{CaBr}_2 \cdot 2-6\text{NH}_3$ 与盐，进行吸附率检测。热交换器具有散热板高为 0.7 吋并且装载盐是以下述方式进行的，在热交换器上盐保持的体积的每立方厘米装载 0.7 克没氨化的盐。对于散热板数 7、12、和 14 散热板/吋，待到了下列的结果：

散热板数	K
7	0 . 0 6 8
1 2	0 . 1 4 2
1 4	0 . 1 1 8

散热板数为 1 2 在上述温度和压力条件下, 给出最大的吸附率, 其它热交换器参数等同。

散热板的高度

对于保持在 35°C 并加以氨压为 0 . 2 7 2 巴 (-70°F 蒸发器温度) 的 $\text{CaBr}_2 \cdot 2-6\text{NH}_3$ 与盐, 进行吸附率检测。所有热交换器有散热板数是分散热板/时并且安排盐的密度是每厘米³

0 . 6 克没氨化的盐。检测了散热片的高度 0 . 3 5 " , 0 . 3 7 5 " , 和 0 . 4 0 " 。

散热片高度	K
0 . 3 5 0	0 . 0 7 3
0 . 3 7 5	0 . 0 8 1
0 . 4 0 0	0 . 0 5 9

在上述温度和压力条件下, 散热板的高度为 0 . 3 7 5 给出最佳反应率, 尽管 由于减少了热交换器和容器的费用, 用散热片高度为 0 . 4 0 得到最小的系统费用 (在 -70°F 得到的每单位冷却容量) 。

盐负载密度

对于 $\text{CaBr}_2 \cdot 2-6\text{NH}_3$ 在 3 . 9 3 巴与盐在 108°C , 进行吸附率检测。所有热交换器有散热板数为 7 散热板/时和散热板高为 0 . 4 0 。负载密度为 0 . 5 , 0 . 6 和 0 . 7 克盐/在热交换器上盐保持的体积被检测:

负载密度	K
0 . 5	0 . 0 8 7
0 . 6	0 . 1 3 2
0 . 7	0 . 0 7 5

负载密度为 0 . 6 克 / 厘米³ 得到了最大反应率 (最大值 K) 。因为更多的盐装进给定量的热交换器和容器体积内, 所以负载密度为 0 . 7 得到最小的系统费用。

通过在盐上初始吸收少量的气体配位基, 可以进一步增强盐的反应性, 其添加的配位基是不同于在络合物中使用的气体反应剂。可以使用任何的前述极性气体反应剂, 而且尤其较佳的是水、氨、低脂肪酒精、胺或磷化氢。添加物的量最好是在 0 . 0 5 % 左右和 1 0 % 左右之间, 按盐的重量计算。为此目的, 使用在盐上吸附少而有效是水的水合盐, 可能是满意的。

对于某些吸附 / 解吸循环系统, 有利的是使用双变吸收剂混合物, 当极性冷冻剂吸附过程中, 其实质上不膨胀, 和一种以上描述过的单变络合物。特别是, 在双变系中和用沸石、活性碳、活性铝或硅胶作为吸附剂, 这些材料在极性冷冻剂吸附上, 没有显著的体积膨胀, 通过把这样的吸附剂材料与金属盐结合, 可以实质上改善反应产物质量, 而该金属盐在吸附反应过程中, 与极性气体构成络合物。对于水或氨冷冻剂系统, 上述实施例可能特别有用。把金属盐与双变吸附剂混合的优点在于, 结果的吸附剂质量, 实质上将具有以上所描述的络合物质量的高度希望的特征。也就是, 可控密度并且有较佳的热和较佳的质量扩散, 增强热传导以及和热交换表面有良好的接触, 并且通常还具有凝聚的、粘聚的、目承载结构物理质量, 如以前所描述的可以改

善、增加反应率。任何前述的盐可以用于与双变材料混合，尽管该盐导致前述特定的络合物是较佳的。用于混合物中盐的量，可以是任何比例，然而最好按重量在约 5 % 和约 25 % 之间，取决于特定的盐以及前述的变量，这包括反应器设计的质量扩散路程长度、热或热量扩散路程长度以及负载密度，所有这些于工作条件。应该清楚利用双变和单变吸收剂材料，以得到希望改善的结果，而单变吸收剂材料，当在与极性气体进行初始吸附反应过程中，基本上发生膨胀，要求如前所述在吸附反应过程中，通过限制组合的吸收剂的混合物的体积膨胀而对吸收剂质量密度控制。

双变和单变吸附剂混合物，也可以有利的用在非-极性气体冷冻系统。这样的非-极性冷冻剂组，包括低烷烃天然气 $C_1 - C_6$ ，例如，甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷和己烷，低温冷冻剂、氮、氩和氦，环境气体、氧、氮、氢、 NO_x 、 CO_2 和 CO ，以及 CFC ， HFC 和 HFC 碳氟化合物冷冻剂。例如，在系统中，在其中甲烷吸附在沸石上，一种前述的金属盐可以与沸石混合，并且一种极性气体充入固体混合物，其被吸附与单变盐构成络合物，由此得到反应产物质量有前述改善的特征。在这些应用中使用的盐的量可以低到百分之几的质量，高达较大的数值。在初始吸收之后，由产物质量吸收了极性气体，然后清除反应器。该系统再充以非极性气体并且可以进行希望的吸附和解吸反应。这样的优点可以用于任何前述双变吸附剂与任何希望的非-极性气体或冷冻剂系统，提供的固体单变和双变吸附剂的混合物，首先充以极性气体反应剂以产生包括具有希望的物理改善的络合物的混合物。同样地，前述改善可用在金属氢化物吸附剂系统中，通过把前述金属盐与金属氢混合，将氢充入混合物，或者其它

极性气体,以形成络合物,解吸该络合物,从反应器中清除氨或其它极性气体,在此之后,以氢充入该系统,在金属氢化物上,进行氢吸附和解吸。所以,本发明可广泛地用于改善系统和过程,该过程使用非一膨胀固体吸附剂反应剂和极化或非一极化气体交替地吸附和解吸。按照本发明,通过把这样的非膨胀的吸附剂与适量的固体反应剂混合,其体积膨胀吸附气体反应剂,并且在其中限制并控制这样的膨胀,结果得到的吸附反应产物,具有前述改进的物理和/或吸附特征,从而可以得到改进的系统反应率。

由于通过前述络合物提供的显著改善反应率,将前述盐的一种与任何其它吸收剂反应剂组合可能是有利的,也就是,一种是在前述盐和络合物的范围之外,或者其不能达到改善反应率的结果例如在此描述过的。

利用两个或更多前述金属盐,也可能是有利的,例如,一种盐其产生相对高的体积膨胀的络合物,和另一种盐,其具有较低的体积膨胀络合物。通过使用这盐混合或组合,例如锶的氯化物与钙的氯化物或者镁的氯化物,或者钙的溴化物和与钙的氯化物,得到的混合物可以具有来自盐中任何一个的改善反应率,这是与它们单独使用时相比之下得出的。

按照本发明另一个实施例,通过最佳化的独立密度参数,和热传送和质量传送路程长度,达到的前述反应率的改善,也可应用到气体吸附反应产物,在吸附过程中该反应产物不产生体积膨胀,像一般公开在我的美国专利 5,298,231 中一样,并且其作为参考文献在此引用。所以,在所述气体反应剂之间在沸石、活性炭、活性铝和硅胶,以及金属氢化物上形成反应产物的反应率,可以改善只要按照本发明前述方法测定反应过程的参数和使用的反应条件,选择使用的特殊的固体和气体,测定希望的吸附反应率其中系统是使用过,分别测定热和质量扩散路程长度其将产生希望的反应率,提供反应器使其具有希望的反应器腔室尺寸,在希望的负载密度下把固体反应剂加载进反应器中,以及保持在整个反应过程中希望的密度。上述的各项要求可以实现,这是在一个固定体积的反应器中,通过以固体在希望的密度下加载反应器,使用需要的压实,或在一个反应器中有一个或更多的可移动的反应器表面,以便保持在吸附反应过程中对反应剂需要的压缩而得到的。

在本发明再一个实施例中,如图 3 和 4 所示,图示的反应器中具有多个热传送流体通道。尤其是,在图 4 中,表示了顶部带有散热片或板 12, 14 的反应器,其中通过这些片或板延伸多根热交换管 10。可以使用这些不同的管子,在反应循环期间,在不同的时间下,引导热交换流体,或对不

同的热交换流体,提供不同的通道或对一个或更多的流体使用不同的时间和温度。例如,当解吸期间,一部分通道可以用于通过加热流体,同时其它通道不使用。当吸附期间,两个另外通过可以用于通过进行冷却的流体,同时加热的流体通道不使用。对于相变热交换流体,可以使用不同的通道,当热传送期间,其可以在气相和液相之间改变,或者当反应循环期间,用于引导不同热交换流体在不同的时间通过不同的通道。在反应器的端部可以使用分路集管或集合管,或者换言之把不同的管连接到反应器的外边。表示在图 3 的反应器结构中,图示另外的装置提供的不同流体的路程,其中分隔板 34 沿着导管 30 延伸,而导管 30 具有不同流体流动的导管路程 32,33。再一次,类似以前描述的实施例,这样的器件,对于同相或不同相的不同热交换流体提供双重路程。

在设计一种系统取得在这描述的改善反应产物的优点时,应该清楚测定技术参数以最佳化质量扩散路程长度、热扩散器程长度以及负载密度以便使吸附率达到最大值,尽管是重要的,但是必须也考虑实际参数。如前所述,完成最佳化是为了满足装置的特定工作需要和用途的目标。实际参数包括装置的体积。所用的吸附剂的量,以及系统须要的热交换。所以,热交换构件的大小对于使用相对少量的吸附剂的系统,得到最低的装置体积,大小和重量,在进行最终设备和系统设计中,是十分重要的。作为另一个例子,散热板的数目和散热板的厚度也必须考虑实际的情况,不能太薄。由于在加载盐时,其容易变形,或者也不能太压和/或散热板的数目太多以致增加系统不需要也不实际的过剩的反应器质量和费用。对于住宅的热泵吸附器,最小的系统费用是重要的,同时,对于另外的系统,例如,装置用在空间计划,其被放在轨道上,最小的质量是需要的。在另外的系统中,例如,产生一定的消耗,可以要求相对小的吸附器体积。在生产具有前述热和质量传送路程尺寸的反应器中的制造误差,也应考虑。大功率性能的产品通常要求遵守刚性标准,因此,在其它的产品中可允许的误差是 ± 5 到 $\pm 7\%$ 。在限制或调整按照本发明独立测定的最佳技术参数时应该考虑这样的因素。

本发明的方法和装置在装置或系统设计性能需要或要求改善或最佳化吸附和解吸反应率的场合是有用的,例如,这样的反应器象在美国专利 US5,161,389 所公开的系统那样的,是特别有用的,在该系统中包括快速吸附冷却或冷冻装置,其按照本发明得到的改善功率密度是十分希望的。本系统设计和方法得到的高功率密度,在冷却系统和装置中,也是特别有

用的,象是,公开在美国专利 5,271,239 本发明的改善可以用于空气冷却反应器中,得到完全希望的反应器性能,就象公开在美国专利 US5,186,020 中的那样。除了前述系统之外,本发明的反应器和方法可以用于在分级反应系统中,得到改善如最佳的反应率,象公开在美国专利 US5,025,635 和 US5,079,928 那样的。尤其是,在美国专利 5,025,635 中。公开了连续恒压分级固体—蒸汽化学吸附反应,其中许多不同的络合物放置在反应器中,而每种络合物具有不同的蒸汽压,基本上独立的气体反应剂浓度。按蒸汽压的顺序次序将混合物安排在各自反应器中,并且引导热传送流体通过各自反应器按顺序与依次安排的络合物热连通。因此,利用前述密度可以将吸附剂导入各自反应器中,并且该反应器有公开在此的热和质量扩散路程长度,尚在极性冷冻剂与金属盐吸附反应过程中形成的络合物的体积膨胀,按照本发明予以限制。同样地,使用本发明反应器和方法的系统,可以包括公开在美国专利 US5,079,928 中的装置,在其中使用了许多两个或更多的反应器,每一个装有不同的络合物其具有的蒸汽压基本上独立于气体反应剂的浓度。该反应器是分级的由此用于加热和冷却反应剂的热传送流体,把热从放热的吸附反应引导到驱动吸热的解吸反应。在不同的反应器中使用了许多三个或更多的不同混合物,按络合物的蒸汽压顺序置放反应器,并且通过按照公开在前述专利中混合物蒸汽压顺序,依次引导热传送流体通过反应器,来把反应器分级。

在此公开的热和质量扩散路程长度,打算不使用任何添加物,为的是避免惰性质量的增加。然而,如果适当的热导性增加或质量扩散

度/孔隙度增加的添加物被使用，那么热和质量扩散路程可以延长约 10% 直到约 30%。较佳的添加物是金属或其它相对高的传导性材料或像碳那样的双变吸附剂，其在某些情况下表示合理的热传导，至少在选择的方向上是如此。其它的添加物包括金属纤维、烧结金属高传导陶瓷，碳化物和本领域普通技术人员所知道的类似物。然而，由于质量和体积的要求和可能在整个功率密度上的负效应，所以高百分比的添加物质量 20% 到 30% 或更高则需要认真的挑选。本发明的方法可以有利地用于设计或生产大量的有用的市场产品和器件。一个特定型式的目录和装置与器具的例子包括：

生活消费器具象小型或便携式或个人的冷柜、电冰箱或电冰箱/冷柜组合单元，电冰箱，冷柜或组合器具其可安装在游乐车，船，汽车，载重汽车以及小酒吧电冰箱、冷柜或其组合单元；

厨房器具象快速冷冻柜，立式单独的或与微波组合的和/或标准的电冰箱/冷柜单元，冰镇茶/咖啡器，冰块制造器，冰淇淋制造器，冷冻干燥器单元以及饮料或水冷却器；

展示和出售设备和装置，像冷却器、冷冻器和制冰器；

耐用物品器具象家用电冰箱和冷柜以及商品冷柜和电冰箱，有或没有速冻能力，去湿器以及衣服放干器；

建筑物空调器具包括住宅分离单元空调器和热泵，轻型商品分离单元空调器和热泵，房间空调器，住宅去湿器，以及混合式空调和冷冻循环设备；

自动空调和冷却系统，大货车或载重汽车，或公共交通工具象公共汽车、火车、飞机，或者游乐或商业的小船和大船，包括交通工具的自动控制系统、交通工具的热存储系统以及车辆座位或台架的冷却

系统；

电子冷却装置用于电子和集成电路片冷却以及电子学系统盒式空调；

其它设备和器具象单一高速自控产品（H V A C）和超过20速率（R T）容量的高速自控产品，医学和实验室器具、环保服、军事产品包括、战斗、领航和宇航服、工业和商业热泵、锅炉、热能储存设备、汽轮机空调、商品去湿器、航空和航天冷却设备等等。

上述目录并不是详尽的，而只是给出了特定型式装置的有代表性的例子，该装置可以结合本发明的方法和装置。这些以及其它系统可包括本发明的优点和成分。

说明书附图

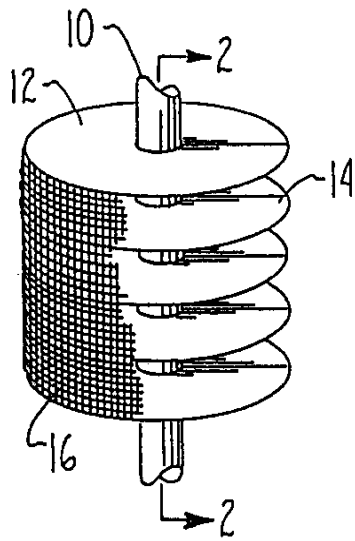


图 1

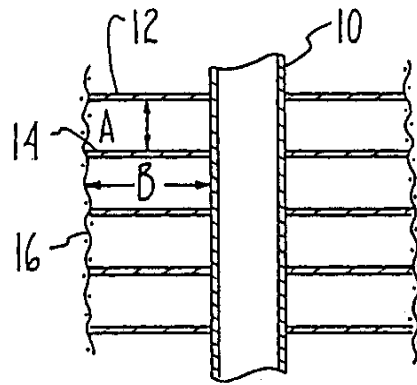


图 2

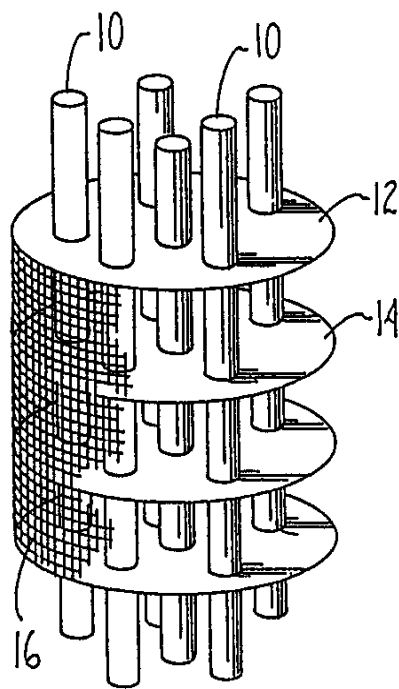


图 4

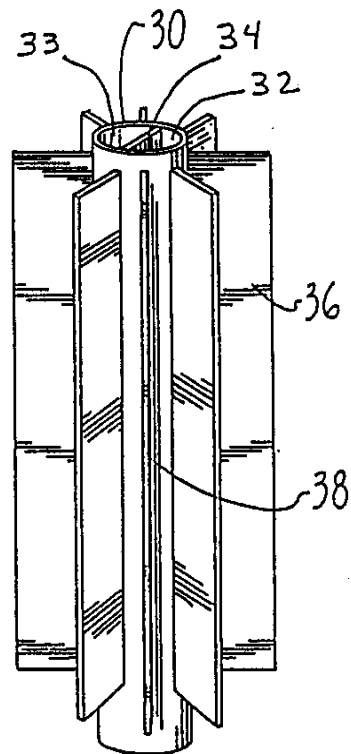


图 3

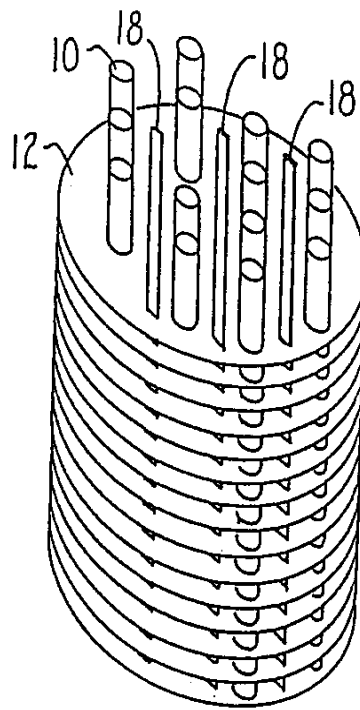
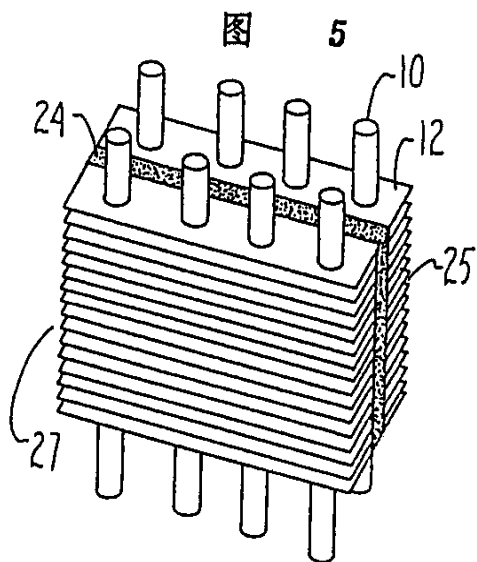


图 6

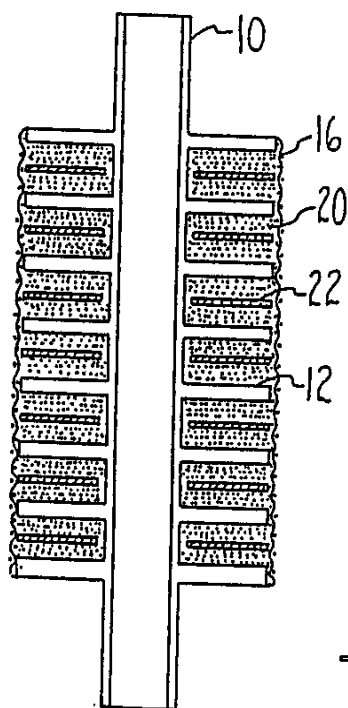


图 7

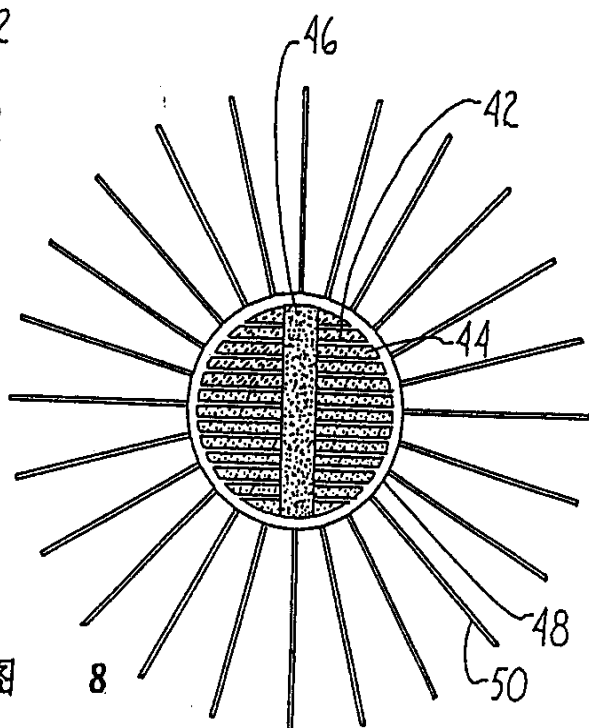


图 8