



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102292608 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 21

(21) 申请号 200980155506. 7

(22) 申请日 2009. 11. 24

(30) 优先权数据

61/118042 2008. 11. 26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 07. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/065681 2009. 11. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02010/062888 EN 2010. 06. 03

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 K·康托马里斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

F25B 15/02 (2006. 01)

权利要求书 6 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

具有双吸收回路的吸收循环系统

(57) 摘要

吸收循环系统采用附加吸收回路与传统吸收回路的组合。用于所述附加吸收回路中的吸收剂可包含离子化合物,或具有较低结晶度的任何吸收剂。此类吸收剂与水的混合物在低于现有技术中传统溴化锂水吸收剂溶液的最低可行操作温度的温度下,保持为液体。

1. 吸收循环系统,所述系统包括:

(a) 用于使制冷剂循环通过的蒸发器;

(b) 第一吸收回路,所述第一吸收回路设置成与所述蒸发器流体连通以用于使来自所述蒸发器的所述制冷剂与第一吸收剂混合,从而形成第一吸收剂和制冷剂混合物,并且用于使所述第一吸收剂和制冷剂混合物循环通过;

(c) 第二吸收回路,所述第二吸收回路设置成与所述第一吸收回路流体连通以用于使来自所述第一吸收回路的一部分所述制冷剂与第二吸收剂混合,从而形成第二吸收剂和制冷剂混合物,并且用于使所述第二吸收剂和制冷剂混合物循环通过;以及

(d) 冷凝器,所述冷凝器设置成与所述第二吸收回路和所述蒸发器流体连通。

2. 权利要求 1 的系统,其中所述第一吸收回路包括:

(a) 第一吸收器,所述第一吸收器设置成与所述蒸发器流体连通,以使来自所述蒸发器的所述制冷剂吸收到所述第一吸收剂和制冷剂混合物中,

(b) 第一换热器,所述第一换热器设置成与所述第一吸收器流体连通,以接纳并且预热来自所述第一吸收器的所述第一吸收剂和制冷剂混合物,

(c) 第一液体泵,所述第一液体泵用于将所述第一吸收剂和制冷剂混合物从所述第一吸收器泵送至所述第一换热器,以及

(d) 第一发生器,所述第一发生器设置成与所述第一换热器流体连通,以接纳来自所述第一换热器的预热过的所述混合物,并且将额外的热传递到预热过的所述混合物中。

3. 权利要求 2 的系统,其中所述第二吸收回路包括:

(a) 第二吸收器,所述第二吸收器设置成与第一发生器流体连通,以在所述第二吸收器中,使一部分来自所述第一发生器的所述制冷剂吸收到包含所述制冷剂和第二吸收剂的第二混合物中;

(b) 第二换热器,所述第二换热器设置成与所述第二吸收器流体连通,以预热来自所述第二吸收器的所述第二吸收剂和制冷剂混合物,

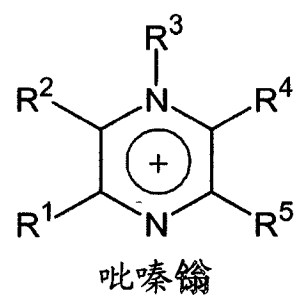
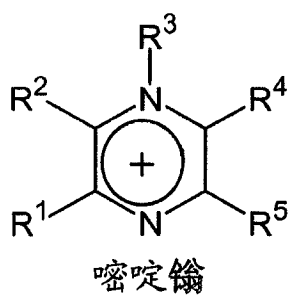
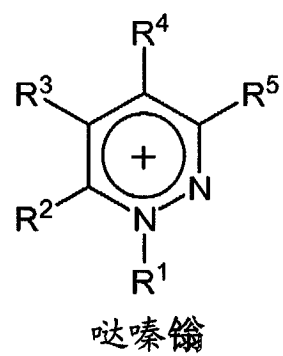
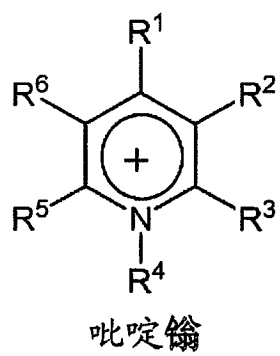
(c) 第二液体泵,所述第二液体泵用于将所述第二吸收剂和制冷剂混合物从所述第二吸收器泵送至所述第二换热器,以及

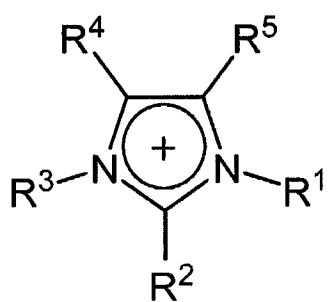
(d) 第二发生器,所述第二发生器设置成与所述第二换热器流体连通,以接纳来自所述第二换热器的预热过的所述混合物,并且将额外的热传递到所述第二混合物中。

4. 权利要求 1 的吸收循环系统,其中所述第一吸收剂和所述第二吸收剂各为离子化合物。

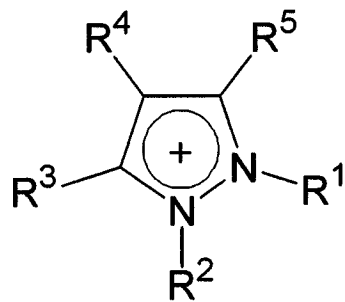
5. 权利要求 4 的吸收循环系统,其中所述离子化合物包含阳离子和阴离子,其中所述阳离子选自:

锂、钠、钾、铯、

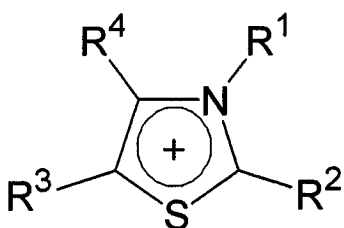




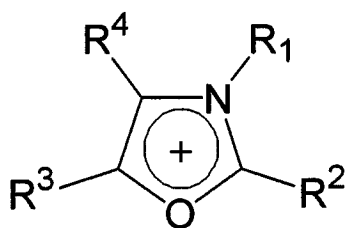
咪唑鎓



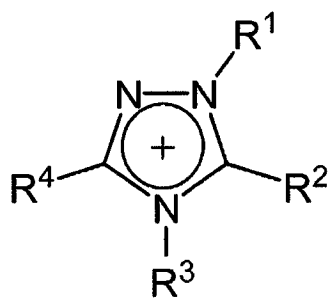
吡唑鎓



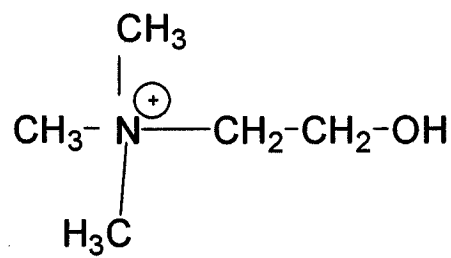
噻唑鎓



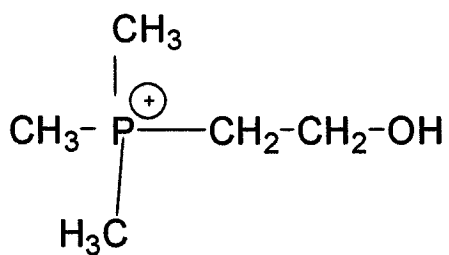
噁唑鎓



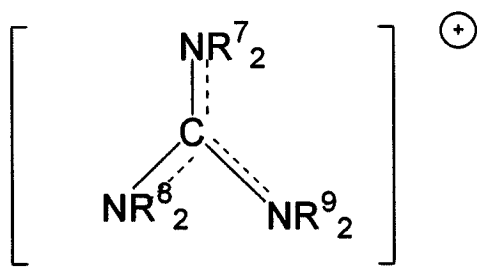
三唑鎓



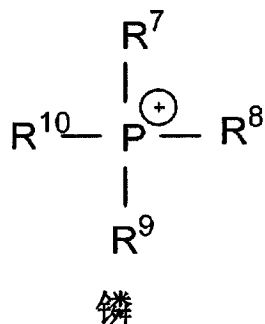
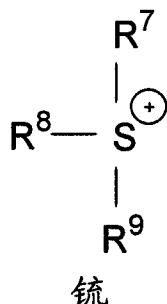
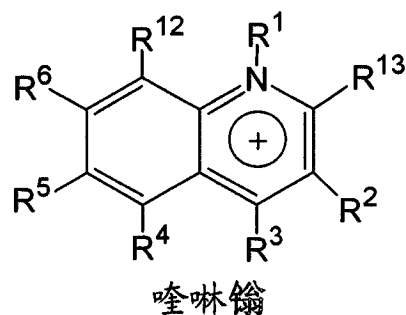
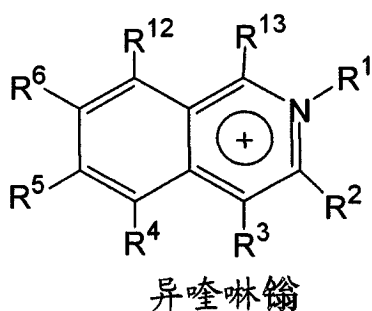
胆碱



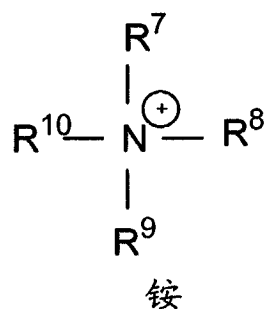
磷胆碱



胍鎓



并且



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自：

- (a) H
- (b) 卤素
- (c) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的成员取代的 -CH₃、-C₂H₅ 或 C₃-C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃；
- (d) 包含一至三个选自 O、N、Si、和 S 的杂原子并且任选被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的成员取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃-C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃；
- (e) C₆-C₂₀ 未取代芳基，或具有一至三个独立地选自 O、N、Si、和 S 的杂原子的 C₃-C₂₅ 未取代杂芳基；和
- (f) C₆-C₂₅ 取代芳基，或具有一至三个独立地选自 O、N、Si、和 S 的杂原子的 C₃-C₂₅ 取代杂芳基；并且其中所述取代芳基或取代杂芳基具有一至三个独立选自下列的取代基：
 - (1) 任选被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的成员取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃-C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃，
 - (2) OH，
 - (3) NH₂，和

(4) SH ;

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 独立地选自 :

(a) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的成员取代的 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或 C_3-C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃 ;

(b) 包含一至三个选自 O、N、Si 和 S 的杂原子并且任选被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的成员取代的 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或 C_3-C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃 ;

(c) C_6-C_{25} 未取代芳基,或具有一至三个独立选自 O、N、Si、和 S 的杂原子的 C_3-C_{25} 未取代杂芳基 ;和 C_6-C_{25} 取代芳基,或具有一至三个独立选自 O、N、Si、和 S 的杂原子的 C_3-C_{25} 取代杂芳基 ;并且其中所述取代芳基或取代杂芳基具有一至三个独立选自下列的取代基 :

(1) 任选被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的成员取代的 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或 C_3-C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃,

(2) OH,

(3) NH_2 , 和

(4) SH ;并且

其中任选 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中有至少两个可合在一起形成单环或二环烷基或烯基 ;

所述阴离子选自 :

$[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_3]^{3-}$ 、 $[HPO_3]^{2-}$ 、 $[H_2PO_3]^{1-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^{1-}$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- ; $BR^1R^2R^3R^4$ 、 $BOR^1OR^2OR^3OR^4$ 、任选被烷基或取代烷基所取代的碳硼烷酸根、任选被烷基胺、取代烷基胺、烷基或取代烷基所取代的碳硼烷和氟化阴离子。

6. 权利要求 4 的吸收循环系统,其中所述制冷剂包括水。

7. 权利要求 4 的吸收循环系统,其中所述制冷剂选自氢氟烃、氢氯氟烃、氯氟烃、氟烃、氯烃、氮气 (N_2)、氧气 (O_2)、二氧化碳 (CO_2)、氨 (NH_3)、一氧化二氮 (N_2O)、氩气 (Ar)、氢气 (H_2)、非氟化烃、以及它们的混合物。

8. 权利要求 7 的吸收循环系统,其中所述非氟化烃选自 C_1-C_7 直链、支链或环状烷烃,和 C_1-C_7 直链、支链或环状烯烃。

9. 权利要求 7 的吸收循环系统,其中所述制冷剂包括至少一种选自下列的制冷剂 :二氟甲烷 (HFC-32)、氟甲烷 (HFC-41)、五氟乙烷 (HFC-125)、1,1,2,2-四氟乙烷 (HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)、1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)、氟乙烷 (HFC-161)、1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (HFC-236fa)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷 (HFC-236ea)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea)、1,1,1,3,3-五氟丁烷 (HFC-365mfc)、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷 (HFC-43-10mee)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟庚烷 (HFC-63-14mcee)、2,3,3,3-四氟丙烯 (HF0-1234yf)、1,2-二氟乙烯 (HF0-1132)、1,3,3,3-四氟丙烯 (HF0-1234ze)、1,2,3,3-四氟丙烯 (HF0-1234ye)、3,3,3-三氟丙烯 (HF0-1243zf)、1,2,3,3,3-五氟丙烯 (HF0-1225ye)、1,1,1,3,3-五氟丙烯 (HF0-1225zc)、1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (HF0-1336mzz)、1,1,1,2,2,5,5,5-八氟-2-戊烯 (HF0-1438mczz)、1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯 (HF0-162-13mcyz) 和 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯 (HF0-162-13mcyz)、

二氯二氟甲烷 (CFC-12)、三氯氟甲烷 (CFC-11)、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 (CFC-113)、1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷 (CFC-114)、二氟一氯甲烷 (HCFC-22)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233xf)、1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233zd)、全氟甲烷 (FC-14)、全氟乙烷 (FC-116)、全氟丙烷 (FC-218)、全氟环丁烷 (FC-C318)、八氟-2-丁烯 (F0-1318my)、1,2-二氯乙烯、二氯甲烷、三氯乙烯、全氯乙烯、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、环丙烷、丙烯、正丁烷、丁烷、异丁烷、环丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷、氮气 (N₂)、氧气 (O₂)、二氧化碳 (CO₂)、氨 (NH₃)、一氧化二氮 (N₂O)、氩气 (Ar)、氢气 (H₂)、以及它们的混合物。

10. 权利要求 2 的吸收循环系统,所述系统还包括介于所述第一发生器和所述第一换热器之间,以及介于所述第一换热器和所述第一吸收器之间的第一再循环管线,以用于使所述第一吸收剂和制冷剂混合物再循环回至所述第一吸收器。

11. 权利要求 3 的吸收循环系统,所述系统还包括介于所述第二发生器和所述第二吸收器之间的第二再循环管线以用于使所述第二吸收剂和制冷剂混合物再循环回至所述第二吸收器。

12. 权利要求 3 的吸收循环系统,所述系统还包括热回收管线,所述管线在所述第二发生器和所述第一发生器间延伸并且延伸通过所述第一发生器以回收离开所述第二发生器的所述制冷剂的热量,所述热回收管线从所述第一发生器延伸至所述冷凝器以用于将所述制冷剂蒸汽递送至所述冷凝器。

13. 权利要求 1 的系统,其中所述系统是吸收冷却系统。

14. 权利要求 1 的系统,其中所述系统是热泵。

具有双吸收回路的吸收循环系统

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2008 年 11 月 26 日提交的美国临时专利申请 61/118,042 的优先权利益。

[0003] 发明背景

[0004] 1. 公开领域

[0005] 本公开涉及具有双吸收回路的吸收循环系统。该系统可用于多种吸收循环应用中,包括低温制冷、舒适空调和空间加热。

2. 背景技术

[0006] 具有单一吸收回路的单效吸收循环系统是本领域已知的。在典型的吸收循环系统中,制冷剂如水蒸汽被吸收到吸收剂混合物如溴化锂 (LiBr) 水溶液中,然后从吸收剂混合物中释放出来。吸收器是单一吸收回路的一部分,所述吸收回路包括泵、换热器、膨胀或降压装置和发生器,其中制冷剂从吸收剂混合物中释放出来,然后它进入冷凝器和蒸发器。

[0007] 然而,通常使用溴化锂和水作为吸收剂 / 制冷剂对的此类标准系统的一个缺点在于,吸收剂 / 制冷剂混合物的结晶温度限制了吸收器的最低可行操作温度。

[0008] 期望发现适宜的吸收循环构型和相应的吸收剂 / 制冷剂混合物,尤其是吸收剂 / 水混合物,其允许 (例如由于抗结晶的结果) 自蒸发器返回的制冷剂在低于吸收器最低可行操作温度的温度下被吸收,所述吸收器使用溴化锂 / 水溶液作为吸收剂 / 制冷剂混合物。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明的目的是提供吸收循环系统,所述系统采用附加吸收回路与传统吸收回路的组合。用于附加吸收回路中的吸收剂可为任何吸收剂,与用于传统吸收回路中的吸收剂相比,其吸收剂 / 制冷剂混合物在低温下更加有利 (例如,由于抗结晶的结果)。用于附加吸收回路中的吸收剂可以是或可以包含离子化合物或其它抑制结晶的添加剂。此类吸收剂与水的混合物在有效用于循环操作的组合物中,在比现有技术中传统溴化锂 / 水溶液的吸收器最低可行操作温度更低的温度下抗结晶。

[0011] 在此类系统下,附加吸收器能够在比传统吸收器更低的温度下运作,所述传统吸收器将溴化锂和水作为吸收剂 / 制冷剂混合物循环。预计较低的吸收器可行操作温度适用于新型冷却和加热应用,尤其是在低环境温度下。预计较低的吸收器可行操作温度还能够使循环能量效率更高,工业上将其表示为较高的性能系数或 COP。

[0012] 此外,使用两个吸收回路允许同时在一个回路中使用热敏性吸收剂 (如热敏性离子化合物或包含热敏性结晶抑制剂或其它热敏性添加剂的吸收剂制剂),在另一个回路中使用高温热源。

[0013] 因此,根据本发明,提供了吸收循环系统,所述系统包括用于使制冷剂循环通过的蒸发器;设置成与所述蒸发器流体连通以用于使来自所述蒸发器的所述制冷剂与第一吸收剂混合,从而形成第一吸收剂和制冷剂混合物,并且用于使所述第一吸收剂和制冷剂混合物循环通过的第一吸收回路;第二吸收回路,其被设置成与所述第一吸收回路流体连通以

用于使来自所述第一吸收回路的一部分所述制冷剂与第二吸收剂混合,从而形成第二吸收剂和制冷剂混合物,并且用于使所述第二吸收剂和制冷剂混合物循环通过;以及设置成与所述第二吸收回路和所述蒸发器流体连通的冷凝器。所述第一吸收剂/制冷剂混合物抗结晶,因此在比第二吸收回路中循环的第二吸收剂/制冷剂混合物更低的温度下保持可操作性。

[0014] 根据本发明的另一个实施方案,可将高压制冷剂蒸汽的一部分热回收并且传递给第一发生器,而不是在冷凝器处弃去。这获得更高的能量效率。因此,根据该实施方案,本发明的吸收循环系统包括热回收管线,所述管线在第二发生器和第一发生器间延伸并且延伸通过所述第一发生器,以回收离开第二发生器的制冷剂的热量。所述热回收管线从第一发生器延伸至冷凝器,以将制冷剂蒸汽递送至冷凝器。

[0015] 附图简述

[0016] 结合下列附图可以更好地理解本发明,其中:

[0017] 图 1 是根据本发明一个实施方案的吸收循环系统的示意图。

[0018] 图 2 是根据本发明另一个实施方案的吸收循环系统的示意图。

[0019] 发明详述

[0020] 根据本发明的吸收循环系统的示意图概括地示于图 1 中的 10 处。根据图 1,首先将所述系统描述为吸收冷却系统。所述系统包括用于使制冷剂循环通过的蒸发器 10-1,概括地示于图 1 中 20 处的第一吸收回路,概括地示于图 1 中 30 处的第二吸收回路,和设置成与所述第二吸收回路和所述蒸发器流体连通的冷凝器 10-2,所述第一吸收回路设置成与所述蒸发器流体连通,以用于使来自所述蒸发器的所述制冷剂与第一吸收剂混合,从而形成第一吸收剂和制冷剂混合物,并且用于使所述第一吸收剂和制冷剂混合物循环通过,所述第二吸收回路设置成与所述第一吸收回路流体连通,以用于使来自所述第一吸收回路的一部分所述制冷剂与第二吸收剂混合,从而形成第二吸收剂和制冷剂混合物,并且用于使所述第二吸收剂和制冷剂混合物循环通过。

[0021] 本发明系统中的蒸发器包括用于将制冷剂递送至蒸发器的入口管线 14。如下文所述,本发明系统中的制冷剂是水,应当理解并且如下文所述,在该系统中可使用其它制冷剂。当所述制冷剂进入到蒸发器中时,它是被部分蒸发的液体。在一些实施方案中,所述蒸发器还包括管材(未示出),通过所述管材使冷冻水或其它热传递流体流通。部分蒸发的制冷剂接触蒸发器中的管材,并且制冷剂的液体部分被蒸发,从而吸收热并且形成制冷剂蒸汽。冷冻水在比它进入蒸发器时的温度更低的温度下通过出口管线 11 离开蒸发器,并且被送至图 1 中 10-4 处所示的待冷却主体如建筑。待冷却主体可以是期望冷却的任何空间、场所、物体或主体,包括需要空调的建筑内部空间,和例如宾馆或餐馆或工业生产区例如用于加工或生产食物产品的工业生产区内的冷藏机或冷冻机空间。

[0022] 将来自建筑物的冷冻水通过管线 12 递送回至蒸发器,并且通过蒸发器中的管材再循环。如图 1 中所示,制冷剂蒸汽通过管线 13 离开蒸发器,并且经由该管线被送至第一吸收回路 20。

[0023] 第一吸收回路 20 包括第一吸收器 20-1、液体泵 20-2、第一换热器 20-3 和第一或低温发生器 20-4。所述第一吸收器具有用于递送制冷剂蒸汽的入口,所述制冷剂蒸汽在此处与经由管线 25 递送的具有低制冷剂含量的制冷剂和第一吸收剂的混合物混合,以形成

具有高制冷剂含量的第一吸收剂 / 制冷剂混合物。所述第一吸收剂可以是或可包含离子化合物。一般来讲,将制冷剂吸收到第一吸收剂中也产生热(吸收热)。冷却水或其它热传递流体循环通过吸收器的管束(未示出),以收集来自所述系统的该吸收热。在所述第一吸收器底部收集高制冷剂含量的混合物,以便第一吸收循环能够再次开始。

[0024] 高制冷剂含量的第一吸收剂 / 制冷剂混合物通过出口管线 21 从第一吸收器离开,并且被送至液体泵 20-2,所述液体泵将所述混合物泵送至第一换热器 20-3。可为管壳式换热器的第一换热器将所述混合物预热,然后所述混合物进入到第一或低温发生器中。在离开所述换热器后,所述混合物通过管线 22 流入到第一发生器中。由任何适宜的外部来源向所述第一发生器提供低温热量。在一个实施方案中,携带热传递流体的管束(未示出)位于发生器内,所述热传递流体可以是热水、蒸汽、或燃气,它们经由管线 23 供向第一发生器。所述热传递流体将热转移到高制冷剂含量的第一吸收剂 / 制冷剂混合物中。热致使所述混合物释放制冷剂蒸汽,所述制冷剂蒸汽经由管线 26 离开第一发生器,剩下低制冷剂含量的混合物。所述制冷剂现为高压蒸汽。在某些情况下,经由管线 24 离开第一发生器的液体混合物中仅存在痕量的制冷剂。在其它情况下,离开第一发生器的吸收剂 / 制冷剂混合物中存在不可忽略的一定量制冷剂,所述量在约 1 重量%至约 80 重量%范围内。在任何情况下,经由管线 24 离开第一发生器的混合物中的制冷剂量低于经由管线 21 离开第一发生器的混合物中的量。离开第一发生器的混合物中存在的制冷剂确切量将取决于许多因素,包括制冷剂在第一吸收剂中的溶解度。

[0025] 低制冷剂含量的第一吸收剂 / 制冷剂混合物经由管线 24 流回到第一换热器中,此处它被泵送离开第一吸收器的高制冷剂含量的第一吸收剂 / 制冷剂混合物冷却。低制冷剂含量的第一吸收剂 / 制冷剂混合物从第一换热器通过膨胀或减压装置 20-5 经由管线 25 流至第一吸收器,并且收集于第一吸收器底部,此处它开始第一吸收回路循环,并且重复第一吸收回路中的循环。

[0026] 第二吸收回路包括第二吸收器 30-1、第二液体泵 30-2、第二换热器 30-3、和第二或高温发生器 30-4。如上所述,来自第一吸收回路的制冷剂蒸汽离开第一发生器,并且经由管线 26 被递送至第二吸收回路。所述制冷剂蒸汽被递送至第二吸收器 30-1,其包括管束(未示出)。低制冷剂含量的制冷剂和第二吸收剂的混合物也经由管线 35 被递送至第二吸收器。所述制冷剂和第二吸收剂收集于第二吸收器底部。溴化锂可用作该系统中的第二吸收剂,应当理解,本发明不限于使用溴化锂作为第二吸收剂。同样,与在第一吸收器中相同,制冷剂蒸汽被吸收到低制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物中,从而形成高制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物。一般来讲,制冷剂被吸收到第二吸收剂中,同样产生热(吸收热)。热传递流体例如冷却水循环通过第二吸收器中的管束,以收集来自所述系统的该吸收热。

[0027] 第二泵 30-2 将高制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物经由管线 31 泵送至第二换热器 30-3,与第一换热器相同,其可以是管壳式换热器。所述第二换热器将所述混合物预热,然后所述混合物经由管线 32 进入第二发生器 30-4。由任何适宜的外部来源向所述第二发生器提供高温热量。在一个实施方案中,携带热传递流体的管束位于第二发生器内,所述热传递流体可以是例如燃气、蒸汽、或热水,它们经由管线 33 供向第二发生器。在一些实施方案中,所述热传递流体可通过集光式太阳能热系统加热至高温。热传递流体将热转移

到高制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物中。热致使所述混合物释放制冷剂蒸汽,所述制冷剂蒸汽经由管线 36 离开第二发生器,第二发生器中剩下低制冷剂含量的混合物。经由管线 36 离开发生器的制冷剂现为高压蒸汽。低制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物经由管线 34 流回至第二换热器,此处它被从第二吸收器泵送至第二换热器的高制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物冷却。低制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物从第二换热器通过膨胀或减压装置 30-5 经由管线 35 流至第二吸收器,并且收集于第二吸收器底部,此处它开始第二吸收回路循环,并且重复第二吸收回路中的循环。与第一吸收回路中相同,经由管线 34 离开第二发生器的混合物中的制冷剂量低于经由管线 31 离开第二吸收器的混合物中的量,并且可在痕量或更通常的约 1 重量%至约 80 重量%范围内。离开第二发生器的混合物中存在的制冷剂确切量将取决于许多因素,包括制冷剂在第二吸收剂中的溶解度。

[0028] 如上所述,为高压蒸汽的制冷剂经由管线 36 离开第二发生器 30-4。如图 1 中所示,高压制冷剂蒸汽流至冷凝器 10-2。在冷凝器中,热传递流体如冷却水流动通过冷凝器中的管材(未示出),并且制冷剂蒸汽冷凝在管材外部形成制冷剂液体,收集于冷凝器底部的槽器(未示出)中。在其它冷凝器设计中,释放出的热可供向建筑物空间而不是供向热传递流体,应当理解各种其它冷凝器设计在本发明的范围内。制冷剂液体经由管线 14 从冷凝器槽器离开,通过部分蒸发所述制冷剂液体的膨胀或减压装置 10-3,前往蒸发器。部分蒸发的制冷剂液体接触其中流动通过水或某些其它热传递流体的蒸发器管。当液体制冷剂蒸发形成制冷剂蒸汽时,热传递流体被冷却。冷却的热传递流体循环回至待冷却的主体如建筑,从而提供所期望的冷却效应,如空调。制冷剂蒸汽从蒸发器移往第一吸收器,并且重复整个制冷剂循环。

[0029] 图 1 系统可用作热力泵,而不是作为如上所述的吸收冷却系统运作。在该情况下,所述系统是吸收加热系统,其中在第一吸收器处,由图 1 中的循环供热,并且第二吸收器和冷凝器用于满足各自加热要求,如加热建筑物空间或水。如上所述,为高压蒸汽的制冷剂经由管线 36 离开第二发生器 30-4。如图 1 中所示,高压制冷剂蒸汽流至冷凝器 10-2。在冷凝器中,冷却水或其它热传递流体流动通过冷凝器中的管材(未示出),并且制冷剂蒸汽冷凝在管材外部形成制冷剂液体,收集于冷凝器底部的槽器(未示出)中。制冷剂蒸汽冷凝后,释放出热量。在其它冷凝器设计中,释放出的热可供向建筑物空间而不是供向冷却水,应当理解各种其它冷凝器设计在本发明的范围内。制冷剂液体经由入口管线 14 从冷凝器槽器离开,通过部分蒸发所述制冷剂液体的膨胀或减压装置 10-3,前往蒸发器。当所述制冷剂进入到蒸发器中时,它是被部分蒸发的液体。在一些实施方案中,蒸发器还包含管材(未示出),通过所述管材使水或其它热传递流体流通,向蒸发器供热,所述热得自于循环系统外部来源,如湖泊或池塘底部的水、或距地表下一定深度的温度经年保持适度的区域、或低温废弃物处理热。所述蒸发器可接纳来自环境空气的热量。部分蒸发的制冷剂接触蒸发器中的管材,并且制冷剂的液体部分被蒸发,从而吸收热并且形成制冷剂蒸汽。热传递流体在比它进入蒸发器时的温度更低的温度下通过出口管线 11 离开蒸发器,并且被送回至外部热源,在该实施方案中,所述外部热源替代图 1 中 10-4 处所示的建筑。在该实施方案中,不再存在冷冻水与待冷却建筑之间的热交换,而是存在向蒸发器供热的水或热传递流体与外部热源之间的热交换。在该情况下,来自外部热源的热传递流体通过管线 12 被递送回至蒸

发器。

[0030] 图 2 示出了本发明吸收冷却系统的第二实施方案。此类系统概括地示于 110 处。所述系统包括设置成与概括地示于图 2 的 120 处的第一吸收回路流体连通的蒸发器 110-1, 概括地示于图 2 的 130 处的设置成与所述第一吸收回路流体连通的第二吸收回路, 和设置成与所述第二吸收回路和所述蒸发器流体连通的冷凝器 110-2。

[0031] 本发明系统中的蒸发器包括用于将制冷剂递送至蒸发器的入口管线 114。同样, 本发明第二实施方案系统中的制冷剂是水, 应当理解并且如下文所述, 在该系统中可使用其它制冷剂。第二实施方案中的蒸发器以与图 1 中蒸发器运作相同的方式运作。因此, 当所述制冷剂进入到蒸发器中时, 它是被部分蒸发的液体。所述蒸发器还包括管材 (未示出), 通过所述管材使冷冻水或其它热传递流体流通。部分蒸发的制冷剂接触蒸发器中的管材, 并且制冷剂的液体部分被蒸发, 从而吸收热并且形成制冷剂蒸汽。冷冻水在比它进入蒸发器时的温度更低的温度下通过出口管线 111 离开蒸发器, 并且被送至图 2 中 110-4 处所示的待冷却主体如建筑。

[0032] 将来自建筑物的冷冻水通过管线 112 递送回至蒸发器, 并且通过蒸发器中的管材再循环。如图 2 中所示, 制冷剂蒸汽通过管线 113 离开蒸发器, 并且经由该管线被送至第一吸收回路 120。

[0033] 第一吸收回路 120 包括第一吸收器 120-1、液体泵 120-2、第一换热器 120-3 和第一或低温发生器 120-4。所述第一吸收器具有用于递送制冷剂蒸汽的入口, 所述制冷剂蒸汽在此处与经由管线 125 递送的具有低制冷剂含量的制冷剂和第一吸收剂的混合物混合, 以形成具有高制冷剂含量的第一吸收剂 / 制冷剂混合物。所述第一吸收剂可以是或可包含离子化合物。一般来讲, 将制冷剂吸收到吸收剂中也产生热 (吸收热)。冷却水移动通过吸收器的管束 (未示出), 以从系统中移除该吸收热。在所述第一吸收器底部收集高制冷剂含量的混合物, 以便第一吸收回路循环能够再次开始。

[0034] 高制冷剂含量的第一吸收剂 / 制冷剂混合物通过出口管线 121 从第一吸收器离开, 并且被送至液体泵 120-2, 所述液体泵将所述混合物泵送至第一换热器 120-3。可为管壳式换热器的第一换热器 120-3 将所述混合物预热, 然后所述混合物进入到第一 (或低温) 发生器中 120-4。在离开所述换热器后, 所述混合物通过管线 122 流入到第一发生器中。由任何适宜的外部来源向所述第一发生器提供低温热量。在一个实施方案中, 携带热水、蒸汽、或燃气的管束 (未示出) 位于发生器内, 所述热水、蒸汽、或燃气经由管线 123 供向第一发生器。所述热水、蒸汽、或燃气将热转移到高制冷剂含量的第一吸收剂 / 制冷剂混合物中。热致使所述混合物释放制冷剂蒸汽, 所述制冷剂蒸汽经由管线 126 离开第一发生器, 剩下低制冷剂含量的混合物。所述制冷剂现为高压蒸汽。在某些情况下, 经由管线 124 离开第一发生器的液体混合物中仅存在痕量的制冷剂。在其它情况下, 离开第一发生器的第一吸收剂 / 制冷剂混合物中存在不可忽略的一定量制冷剂, 所述量在约 1 重量%至约 80 重量%范围内。在任何情况下, 经由管线 124 离开第一发生器的混合物中的制冷剂量低于经由管线 121 离开第一发生器的混合物中的量。离开第一发生器的混合物中存在的制冷剂确切量将取决于许多因素, 包括制冷剂在第一吸收剂中的溶解度。

[0035] 低制冷剂含量的第一吸收剂 / 制冷剂混合物经由管线 124 流回到第一换热器中, 此处它被泵送离开第一吸收器的高制冷剂含量的第一吸收剂 / 制冷剂混合物冷却。低制冷

剂含量的第一吸收剂 / 制冷剂混合物从第一换热器通过膨胀或减压装置 120-5 经由管线 125 流至第一吸收器,并且收集于第一吸收器底部,此处它开始第一吸收回路循环,并且重复第一吸收回路中的循环。

[0036] 第二吸收回路包括第二吸收器 130-1、第二液体泵 130-2、第二换热器 130-3、和第二或高温发生器 130-4。如上所述,来自第一吸收回路的制冷剂蒸汽离开第一发生器,并且经由管线 126 被递送至第二吸收回路。所述制冷剂蒸汽被递送至第二吸收器 130-1,其包括管束(未示出)。低制冷剂含量的制冷剂和第二吸收剂的混合物也经由管线 135 被递送至第二吸收器。所述制冷剂和第二吸收剂收集于第二吸收器底部。溴化锂可用作该系统中的第二吸收剂,应当理解,本发明不限于使用溴化锂作为第二吸收剂。同样,与在第一吸收器中相同,制冷剂蒸汽被吸收到低制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物中,从而形成高制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物。一般来讲,将制冷剂吸收到吸收剂中也产生热(吸收热)。冷却水移动通过第二吸收器管束,以从所述系统中移除该吸收热。

[0037] 第二泵 130-2 将高制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物经由管线 131 泵送至第二换热器 130-3,与第一换热器相同,其可以是管壳式换热器。所述第二换热器将所述混合物预热,然后所述混合物经由管线 132 进入第二发生器 130-4。由任何适宜的外部来源向所述第二发生器提供高温热量。在一个实施方案中,携带燃气、蒸汽、或热水的管束(未示出)位于第二发生器内,所述燃气、蒸汽、或热水经由管线 133 供向所述发生器。所述燃气、蒸汽、或热水将热转移到高制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物中。热致使所述混合物释放制冷剂蒸汽,所述制冷剂蒸汽经由热回收管线 136a 离开第二发生器,第二发生器中剩下低制冷剂含量的混合物。所述制冷剂现为高压蒸汽,其经由管线 136a 离开第二发生器。所述热回收管线在第二发生器和第一发生器间延伸并且延伸通过所述第一发生器,并且回收离开第二发生器的制冷剂的热量。在该实施方案中,所有高压制冷剂蒸汽被送回至第一或低温发生器 120-4,而不是被送至冷凝器。与第一实施方案中一样,可将高压制冷剂蒸汽的一部分热回收并且传递给第一发生器,而不是在冷凝器处弃去。这获得更高的能量效率。所述热回收管线从第一发生器延伸至冷凝器,以将制冷剂蒸汽递送至冷凝器。由此,高压制冷剂蒸汽经由管线 136b 送至冷凝器。

[0038] 低制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物经由管线 134 流回至第二换热器,此处它被从第二吸收器泵送至第二换热器的高制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物冷却。低制冷剂含量的第二吸收剂 / 制冷剂混合物从第二换热器通过膨胀或减压装置经由管线 135 流至第二吸收器,并且收集于第二吸收器底部,此处它开始第二吸收回路循环,并且重复第二吸收回路中的循环。

[0039] 如图 2 中所示,高压制冷剂蒸汽流至冷凝器 110-2。在冷凝器中,冷却水流动通过冷凝器中的管材(未示出),并且制冷剂蒸汽冷凝在管材外部形成制冷剂液体,收集于冷凝器底部的槽器(未示出)中。制冷剂液体经由入口管线 114 从冷凝器槽器离开,通过部分蒸发所述制冷剂液体的膨胀或减压装置 110-3,前往蒸发器。部分蒸发的制冷剂液体接触其中流动通过水或某些其它热传递流体的蒸发器管。当制冷剂液体部分蒸发形成制冷剂蒸汽时,热传递流体被冷却。冷却的热传递流体循环回至待冷却的主体如建筑,从而提供所期望的冷却效应,如空调。制冷剂蒸汽从蒸发器移往第一吸收器,并且重复整个制冷剂循环。

[0040] 使用图 2 中的构型来加热也在本发明的范围内。相对于图 1,图 2 中唯一的不同之

处是将离开高温发生器 II (130-4) 工作流体蒸汽导向低温发生器 I (120-4) 的管线, 在所述低温发生器 I 处, 工作流体将其部分热供向低温发生器 I (120-4), 然后它在冷凝器 (110-2) 中冷凝。冷凝器 110-2 中冷凝时释放出的热量现在用于加热, 而不是丢弃到环境中 (这是循环操作的冷却模式中的情形)。在循环操作的加热模式中, 使用外部热源替代如图 2 中所示的建筑物 110-4。同样, 在该实施方案中, 不再存在冷冻水与待冷却建筑之间的热交换, 而是存在向蒸发器供热的水或热传递流体与外部热源之间的热交换。一般来讲, 图 2 实施方案中将热从高温发生器重新分配至低温发生器的选择性在一些情况下能够更佳地利用可得热源。

[0041] 在其中吸收循环为如上所述的吸收加热系统的图 1 或图 2 实施方案中, 在第一 (低温) 吸收器中使用在低温下抗结晶、从而允许第一吸收器在更接近供暖季节期间环境低温的温度下运作的吸收剂溶液, 能够显著提高能量效率。在低温下抗结晶的此类吸收剂溶液公开于均提交于 2008 年 11 月 7 日的美国临时专利申请系列号 61/112, 415 和 61/112, 428, 和均提交于 2009 年 3 月 31 日的美国临时专利申请系列号 61/165, 089、61/165, 093、61/165, 147、61/165, 155、61/165, 161、61/165, 160、61/165, 166 和 61/165, 173 中。它们包括包含 LiBr、水和无机盐的组合物, 其中已显示, 所述无机盐降低了使 LiBr 结晶造成系统失效的温度。LiBr 结晶温度抑降剂包括但不限于甲酸铯和其它第 I 族金属盐、膦酸盐、和包含氟化阴离子、阳离子或二者的离子液体。

[0042] 这些抗结晶组合物主要基于使用水作为制冷剂。应当指出的是, 用于本发明吸收循环中的工作流体的相图应允许在比从热源汲取热的温度更低的温度下, 蒸发器中同时存在处于平衡的蒸汽相和液相。换句话说, 工作流体的三相点温度应低于向蒸发器提供外部热量时的温度。

[0043] 水的三相点温度是 0.0098°C 。因此, 当环境空气温度降至 0.0098°C 以下时, 或更实际地的讲低于例如 4°C 时, 使用水作为制冷剂, 并且使用吸收循环来加热时, 供向蒸发器的热量必须来自不是环境空气的系统外部来源。在高于水三相点温度的温度下可得的外部热源包括地表下的区域、天然水体 (例如附近湖泊或池塘底部的水) 和低温废弃物处理热。

[0044] 制冷剂 / 吸收剂对 :

[0045] 制冷剂 :

[0046] 本发明提供了用于吸收循环中的制冷剂对组合物, 其可用于冷却, 或用于将热从外部传递到内部, 这取决于应用。在一个实施方案中, 使用水作为本发明中的制冷剂。在另一个实施方案中, 所述制冷剂可为氢氟烃、氢氯氟烃、氯氟烃、氟烃、氯烃、氮气 (N_2)、氧气 (O_2)、二氧化碳 (CO_2)、氨 (NH_3)、一氧化二氮 (N_2O)、氩气 (Ar)、氢气 (H_2)、非氟化烃、或它们的混合物, 它们的混合物是指该段中任何上述制冷剂的混合物。非氟化烃选自 C_1 - C_7 直链、支链或环状烷烃, 并且 C_1 - C_7 直链、支链或环状烯烃也在本发明范围内。

[0047] 氢氟烃制冷剂可包括具有氢和氟与碳的任何组合的化合物, 并且包括具有至少一个碳-碳双键的化合物。用于本发明中的氢氟烃制冷剂的实例包括但不限于二氟甲烷 (HFC-32)、氟甲烷 (HFC-41)、五氟乙烷 (HFC-125)、1,1,2,2-四氟乙烷 (HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)、1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)、氟乙烷 (HFC-161)、1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (HFC-236fa)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷 (HFC-236ea)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea)、1,1,1,3,3-五氟

丁烷 (HFC-365mfc)、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷 (HFC-43-10mee)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟庚烷 (HFC-63-14mcee)、1,2-二氟乙烯 (HF0-1132)、2,3,3,3-四氟丙烯 (HF0-1234yf)、1,3,3,3-四氟丙烯 (HF0-1234ze)、1,2,3,3-四氟丙烯 (HF0-1234ye)、3,3,3-三氟丙烯 (HF0-1243zf)、1,2,3,3,3-五氟丙烯 (HF0-1225ye)、1,1,1,3,3-五氟丙烯 (HF0-1225zc)、1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (HF0-1336mzz)、1,1,1,2,2,5,5,5-八氟-2-戊烯 (HF0-1438mczz)、1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯 (HF0-162-13mcyz)、和 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯 (HF0-162-13mcyz)、以及它们的混合物。在本发明的一个实施方案中,氢氟烃制冷剂选自二氟甲烷 (HFC-32)、五氟乙烷 (HFC-125)、1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)、1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)、2,3,3,3-四氟丙烯 (HF0-1234yf)、以及它们的混合物。

[0048] 此外,在另一个实施方案中,氢氟烃制冷剂可包括 2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233xf, $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$)、顺式-或反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233zd, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)、3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基-1-丁烯 ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}_2$, HF0-1447fzy)、顺式-或反式-1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-戊烯 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$, HF0-1438mzz)、以及它们的组合。

[0049] 氯氟烃制冷剂可包括具有氯和氟与碳的任何组合的化合物,并且包括具有碳-碳双键的化合物。可用于本发明的代表性氯氟烃制冷剂包括但不限于二氯二氟甲烷 (CFC-12)、三氯氟甲烷 (CFC-11)、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 (CFC-113)、1,2-二氟-1,1,2,2-四氟乙烷 (CFC-114)、以及它们的混合物。

[0050] 氢氯氟烃制冷剂可包括具有氢、氯和氟与碳的任何组合的化合物,并且包括具有碳-碳双键的化合物。可用于本发明中的代表性氢氯氟烃制冷剂包括但不限于二氟一氯甲烷 (HCFC-22)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233xf)、1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233zd)、以及它们的混合物。

[0051] 氟烃制冷剂可包括具有氟和碳的任何组合的化合物,并且包括具有碳-碳双键的化合物以及环状化合物。可用于本发明中的氟烃制冷剂的实例包括但不限于全氟甲烷 (FC-14)、全氟乙烷 (FC-116)、全氟丙烷 (FC-218)、全氟环丁烷 (FC-C318)、八氟-2-丁烯 (F0-1318my)、以及它们的混合物。

[0052] 氯烃制冷剂可包括仅具有氯、碳和任选的氢的化合物。氯烃制冷剂的实例包括但不限于 1,2-二氯乙烯、二氯甲烷、三氯乙烯、全氯乙烯、以及它们的混合物。

[0053] 可用于本发明中的非氟化烃制冷剂可包括但不限于甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、环丙烷、丙烯、正丁烷、丁烷、异丁烷、环丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷、以及它们的混合物。

[0054] 在一些实施方案中,各类制冷剂的混合物旨在包括于本发明的范围中。此外,由两种或更多种本文所公开的许多制冷剂形成的共沸物和类共沸组合物可尤其用于本发明的吸收循环系统中。

[0055] 在另一个实施方案中,氢氟烃工作流体可包含氢氟烃与其它化合物的混合物或共混物,所述其它化合物如氢氟烃、氢氯氟烃、烃或其它化合物。此类工作流体共混物包括下列组合物:

[0056] HF0-1447fzy 与至少一种选自顺式-或反式-HF0-1438mzz、顺式-或反

式 -HF0-1336mzz、HCF0-1233xf、和顺式 - 或反式 -HCF0-1233zd 的化合物；

[0057] 顺式 -HF0-1438mzz 与至少一种选自反式 -HF0-1438mzz、顺式 - 或反式 -HF0-1336mzz、HCF0-1233xf、和顺式 - 或反式 -HCF0-1233zd 的化合物；

[0058] 反式 -HF0-1438mzz 与至少一种选自顺式或反式 -HF0-1336mzz、HCF0-1233xf、顺式 - 或反式 -HCF0-1233zd、和异戊烷的化合物；

[0059] 顺式 -HF0-1336mzz 与至少一种选自反式 -HF0-1336mzz、HCF0-1233xf、顺式 - 或反式 -HCF0-1233zd、异戊烷、正戊烷、环戊烷、甲酸甲酯、1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷 (HCFC-123)、和反式-1,2-二氯乙烯的化合物；反式 -HF0-1336mzz 与至少一种选自 HCF0-1233xf 和顺式 - 或反式 -HCF0-1233zd 的化合物；

[0060] HCF0-1233xf 与至少一种选自顺式 - 和反式 -HCF0-1233zd 的化合物。

[0061] 在另一个实施方案中,为混合物的工作流体可为共沸物或类共沸组合物,如下列这些：

[0062] 约 51 重量%至约 70 重量%的顺式 -HF0-1336mzz,和约 49 重量%至约 30 重量%的异戊烷；

[0063] 约 62 重量%至约 78 重量%的顺式 -HF0-1336mzz,和约 38 重量%至约 22 重量%的正戊烷；

[0064] 约 75 重量%至约 88 重量%的顺式 -HF0-1336mzz,和约 25 重量%至约 12 重量%的环戊烷；

[0065] 约 25 重量%至约 35 重量%的顺式 -HF0-1336mzz,和约 75 重量%至约 65 重量%的 HCFC-123；

[0066] 约 67 重量%至约 87 重量%的顺式 -HF0-1336mzz,和约 33 重量%至约 13 重量%的反式-1,2-二氯乙烯；以及

[0067] 约 61 重量%至约 78 重量%的反式 -HF0-1438mzz,和约 39 重量%至约 22 重量%的异戊烷。

[0068] 在一个实施方案中,如本文所用的制冷剂还可选自水,以及水与 HFC-32、HFC-125、HFC-134、HFC-134a、HFC-143a、HFC-152a、HFC-161、HCFC-22、FC-14、FC-116、CFC-12、NH₃、CO₂、N₂、O₂、H₂、Ar、甲烷、乙烷、丙烷、环丙烷、丙烯、丁烷、丁烯和异丁烷的混合物。

[0069] 虽然上文指定了一些制冷剂,但是一般来讲,本发明具有创造性的吸收循环对于能使用两种吸收剂的任何制冷剂或制冷剂的混合物而言是有利的,使得第一吸收剂 / 制冷剂混合物优选在低温下,而第二吸收剂 / 制冷剂混合物优选在高温下。根据预期应用的优选操作浓度和温度范围下吸收剂 / 制冷剂混合物各种特性,包括降低的结晶温度、低温下有利的制冷剂吸收 / 解吸特性、降低的粘度、和吸收器中增强的传热和传质,优选用于低温吸收回路的吸收剂 / 制冷剂混合物。根据预期应用的优选操作浓度和温度范围下吸收剂 / 制冷剂混合物各种特性,包括较高的热稳定性、对设备构造材料的低腐蚀性、高温下有利的制冷剂吸收 / 解吸特性、和增强的传热和传质特性,优选用于高温吸收回路的吸收剂 / 制冷剂混合物。

[0070] 制冷剂的混合物还可用于达到适当的沸腾温度或对吸收装置而言适当的压力。具体地讲,有时优选形成共沸物、类共沸混合物或恒沸混合物的混合物,因为如果制冷剂自吸收冷却系统中泄露,则将发生最小程度的或不发生混合物的分级分离。

[0071] 吸收剂：

[0072] 在本发明吸收循环的优选实施方案中，所用的吸收剂是离子化合物，其原则上可为吸收水的任何离子化合物。吸收水的适宜离子化合物是至少一定程度上与可水混溶的离子化合物，或至少一定程度上可溶解或分散水以形成足够稳定的乳液的离子化合物。吸收循环的能量效率一般随着离子化合物对水吸收性的提高而提高（即水与其具有高度的可混溶性，或水在较大程度上可溶于其中）。一种此类离子化合物是溴化锂（LiBr）。

[0073] 通过使含氮杂环（优选杂芳族环）与烷基化试剂（例如卤代烷）反应形成季铵盐，并且与各种路易斯酸或它们的共轭碱实施离子交换或其它适宜的反应形成离子化合物，来形成许多离子化合物。适宜杂芳环的实例包括取代的吡啶、咪唑、取代的咪唑、吡咯和取代的吡咯。这些环可用几乎任何直链、支链或环状 C_{1-20} 烷基来烷基化，但是所述烷基优选为 C_{1-16} 基团。各种三芳基膦、硫醚以及环状和非环状季铵盐也可用于此目的。可使用的抗衡离子包括氯铝酸根、溴铝酸根、氯化镓、四氟硼酸根、四氯硼酸根、六氟磷酸根、硝酸根、三氟甲磺酸根、甲磺酸根、对甲苯磺酸根、六氟锑酸根、六氟砷酸根、四氯铝酸根、四溴铝酸根、高氯酸根、氢氧根阴离子、二氯化铜阴离子、三氯化铁阴离子、三氯化锌阴离子、以及各种包含镧、钾、锂、镍、钴、锰和其他金属的阴离子。

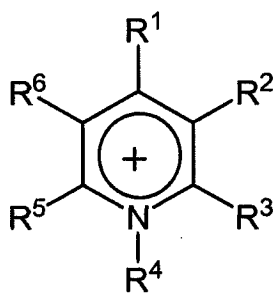
[0074] 离子化合物还可通过盐复分解反应、通过酸碱中和反应、或通过使选定的含氮化合物季铵化来合成；或者它们可从若干公司如 Merck (Darmstadt, Germany) 或 BASF (Mount Olive, New Jersey) 商购获得。

[0075] 可用于本文的离子化合物的代表性实例包括在描述于下列来源中的那些中，如“J. Chem. Tech. Biotechnol.”68 :351-356(1997) ;Chem. Ind. 68 :249-263(1996) ;“J. Phys. Condensed Matter”5 : (supp 34B) :B99-B106(1993) ;“Chemical and Engineering News”(1998 年 3 月 30 日)32-37 ;“J. Mater. Chem.”8 :2627-2636(1998) ;“Chem. Rev.”99 :2071-2084(1999) ;和 WO 05/113,702(以及其中引用的参考文献)。在一个实施方案中，可通过例如制备各种季铵阳离子的烷基衍生物，并且改变相结合的阴离子，获得离子化合物库，即离子化合物组合库。可通过改变路易斯酸的摩尔当量和类型以及组合来调节离子化合物的酸性。

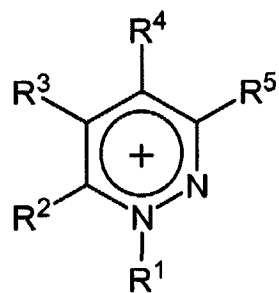
[0076] 适用作吸收剂的离子化合物包括具有选自下列的阳离子的那些、以及它们的混合物：

[0077] 锂、钠、钾、铯和下式：

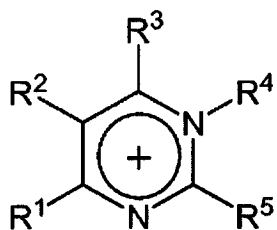
[0078]



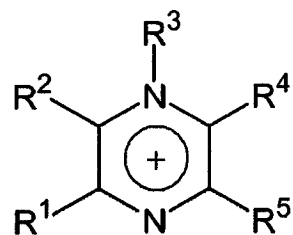
吡啶鎓



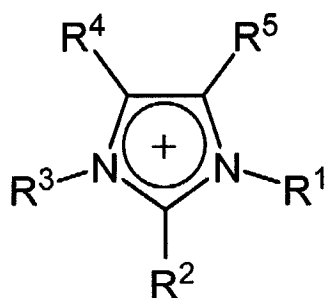
哒嗪鎓



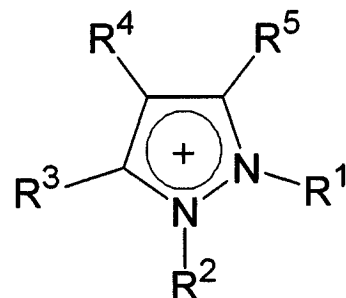
嘧啶鎓



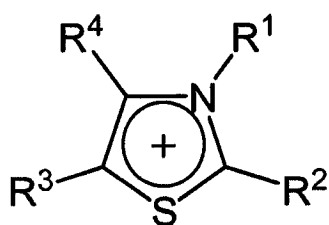
吡嗪鎓



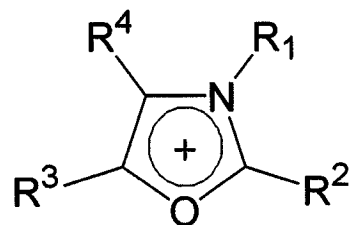
咪唑鎓



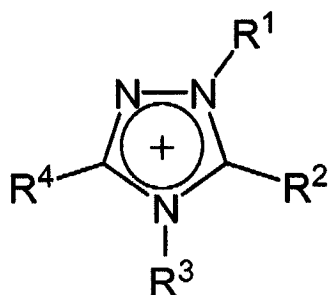
吡唑鎓



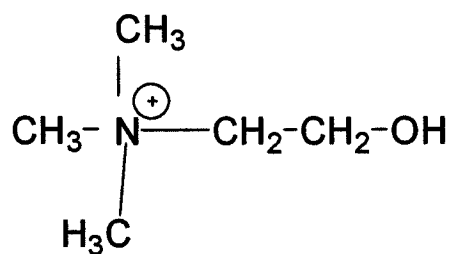
噻唑鎓



噁唑鎓

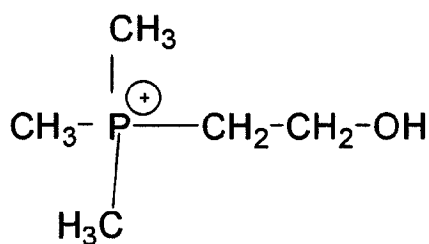


三唑鎓

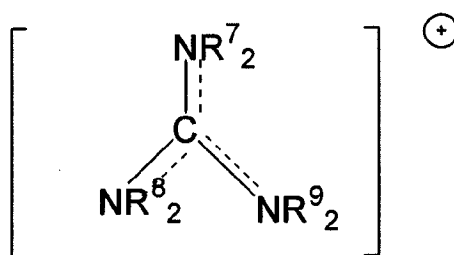


胆碱

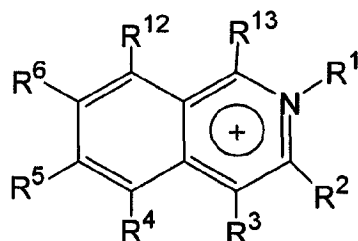
[0079]



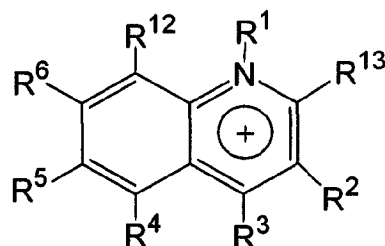
磷胆碱



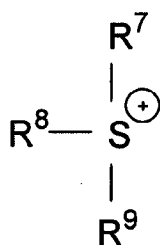
胍鎓



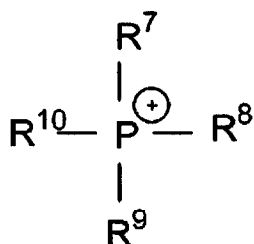
异喹啉鎓



喹啉鎓

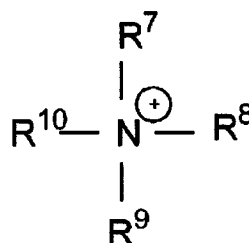


硫



磷

并且



铵

[0080] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自：

[0081] (i) H

[0082] (ii) 卤素

[0083] (iii) 任选被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的成员取代的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、或 C_3-C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃；

[0084] (iv) 包含一至三个选自 O、N、Si 和 S 的杂原子并且任选被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的成员取代的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、或 C_3-C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃；

[0085] (v) C_6-C_{20} 未取代芳基，或具有一至三个独立选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C_3-C_{25} 未取代杂芳基；并且

[0086] (vi) C_6-C_{25} 取代芳基，或具有一至三个独立选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C_3-C_{25} 取代杂芳基；并且其中所述取代芳基或取代杂芳基具有一至三个独立选自下列的取代基：

[0087] (1) 任选被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的成员取代的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、或

C_3-C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃,

[0088] (2) OH,

[0089] (3) NH_2 , 和

[0090] (4) SH ;

[0091] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 独立地选自 :

[0092] (i) $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或 C_3-C_{25} 直链、支链或环状

[0093] (ii) 任选被至少一个取代的烷烃或烯烃 ;

[0094] (iii) 选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的成员 ;

[0095] (iv) $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或 C_3-C_{25} 直链、支链或环状

[0096] (v) 包含一至三个选自 O、N、Si 和 S 的杂原子并且任选被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的成员取代的烷烃或烯烃

[0097] (vi) C_6-C_{25} 未取代芳基, 或具有一至三个独立选自 O、N、Si、和 S 的杂原子的 C_3-C_{25} 未取代杂芳基 ; 并且

[0098] (vii) C_6-C_{25} 取代芳基、或具有一至三个独立地选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C_3-C_{25} 取代杂芳基 ; 并且其中所述取代芳基或取代杂芳基具有一至三个独立选自下列的取代基 :

[0099] (1) 任选被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的成员取代的 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或 C_3-C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃,

[0100] (2) OH,

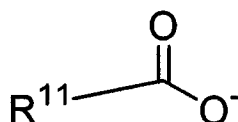
[0101] (3) NH_2 , 和

[0102] (4) SH ; 并且

[0103] 其中任选 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中的至少两个合在一起形成环状或二环烷基或烯基。

[0104] 适用作吸收剂的离子化合物包括具有选自下列的阴离子的那些、以及它们的混合物 : $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[HCO_2]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_3]^{3-}$ 、 $[HPO_3]^{2-}$ 、 $[H_2PO_3]^{1-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- ; $BR^1R^2R^3R^4$ 、 $BOR^1OR^2OR^3OR^4$ 、任选被烷基或取代烷基所取代的碳硼烷酸根 (1- 碳十二硼烷酸根 (1-))、任选被烷基胺、取代烷基胺、烷基或取代烷基所取代的碳硼烷 (二碳十二硼烷酸根 (1-))、和优选的任何氟化阴离子。可用于本文的氟化阴离子包括 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$; 和 F^- 。其它适宜的阴离子包括下式那些 :

[0105]



[0106] 其中 R^{11} 选自 :

[0107] (i) 任选被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的成员取代的 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或 C_3-C_{10} 直链、支链或环状烷烃或烯烃 ;

[0108] (ii) 包含一至三个选自 O、N、Si 和 S 的杂原子并且任选被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的成员取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃-C₁₀ 直链、支链或环状烷烃或烯烃；

[0109] (iii) C₆-C₁₀ 未取代芳基、或具有一至三个独立选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C₃-C₁₀ 未取代杂芳基；并且

[0110] (iv) C₆-C₁₀ 取代芳基、或具有一至三个独立选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C₃-C₁₀ 取代杂芳基；并且其中所述取代芳基或取代杂芳基具有一至三个独立选自下列的取代基：

[0111] (1) 任选被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的成员取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃-C₁₀ 直链、支链或环状烷烃或烯烃，

[0112] (2) OH，

[0113] (3) NH₂，和

[0114] (4) SH。

[0115] 在另一个实施方案中，适用于本文的离子化合物可具有阳离子和阴离子，所述阳离子选自吡啶**鎓**、哒嗪**鎓**、嘧啶**鎓**、吡嗪**鎓**、咪唑**鎓**、吡唑**鎓**、噻唑**鎓**、噁唑**鎓**、三唑**鎓**、**磷**、铵、苄基三甲基铵、铯、胆碱、二甲基咪唑**鎓**、胍**鎓**、锂、**磷**胆碱（羟乙基三甲基**磷**）、钾、钠、四甲基铵、四甲基**磷**，所述阴离子选自：氨基乙酸根（甘氨酸）、抗坏血酸根、苯甲酸根、儿茶酚根、柠檬酸根、二甲基磷酸根、甲酸根、富马酸根、没食子酸根、乙醇酸根、乙醛酸根、亚氨基二乙酸根、异丁酸根、曲酸根（5-羟基-2-羟甲基-4-吡喃酮离子）、乳酸根、乙酰丙酸根、草酸根、三甲基乙酸根、丙酸根、丙酮酸根、水杨酸根、琥珀酰胺酸根、琥珀酸根、巴豆酸根（CH₃CH=C(CH₃)COO⁻）、四氟硼酸根、四氟乙磺酸根、和托酚酸根（2-羟基-2,4,6-环庚三烯-1-酮离子）、[CH₃CO₂]⁻、[HSO₄]⁻、[CH₃OSO₃]⁻、[C₂H₅OSO₃]⁻、[AlCl₄]⁻、[CO₃]²⁻、[HCO₃]⁻、[NO₂]⁻、[NO₃]⁻、[SO₄]²⁻、[PO₄]³⁻、[HPO₄]²⁻、[H₂PO₄]⁻、[HSO₃]⁻、[CuCl₂]⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、SCN⁻、[BF₄]⁻、[PF₆]⁻、[SbF₆]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFCCF₂SO₃]⁻、[HCC1FCF₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃SO₂)₃C]⁻、[CF₃CO₂]⁻、[CF₃OCFHCFCF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCFHCFCF₂SO₃]⁻、[CF₃CFHOCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂HCF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂ICF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[(CF₂HCF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CFHCF₂SO₂)₂N]⁻、F⁻、和任何氟化阴离子。我们是否涵盖了我们在过去几个月提交的各种 Gen0.5 结晶抑制添加剂？

[0116] 一般来讲，预计水在一定程度上更易与亲水性离子化合物混溶或更易溶解于其中，因此具有含至少一个醇侧链的阳离子的离子化合物，或具有含至少一个乙酸根或硫酸根的阴离子的那些，将是用于本发明各个实施方案中的理想选择。还优选在吸收系统的操作温度范围内，尤其是在蒸发器温度至发生器温度范围内，水将与如本文所用的离子化合物混溶或溶于其中。蒸发器温度可低达约 5℃。单效发生器温度可高达约 150℃，而双效发生器温度可高达约 200℃。因此，在约 5℃至约 200℃的温度范围内，吸收循环中制冷剂与吸收剂的多种不同相对含量水平均是适宜的，并且由水和离子化合物形成的组合物中水或离子化合物的浓度可在按其中离子化合物和水的合并重量计在约 1%至约 99%范围内。

[0117] 在本发明的各种实施方案中，通过选择本文所述或所公开的任何单独的阳离子，并且通过选择本文所述或所公开的与所述阳离子配对的任何单独阴离子而形成的离子化合物，可被用作吸收式加热或冷却循环中的吸收剂。因此，在其它实施方案中，可使用离子化合物子群作为吸收剂，所述离子化合物子群可通过选择 (i) 任何规模的阳离子子群，和 (ii) 任何规模的阴离子子群来形成，所述阳离子子群以总群的单个成员的所有各种不同组

合形式取自本文所述或所公开的阳离子的总群,所述阴离子子群以总群的单个成员的所有各种不同组合形式取自本文所述或所公开的阴离子的总群。在通过如上所述进行选择而形成离子化合物或离子化合物子群时,可在其总群中不存在被忽略的阳离子和 / 或阴离子群成员的情况下,使用离子化合物或离子化合物子群来进行选择,并且如果期望,可根据使用时被忽略的总群的成员而不是使用时被包括的该群的成员来进行所述选择。

[0118] 吸收加热或冷却循环中所用的吸收剂适宜为对制冷剂(例如水)具有高溶解度并且相对于制冷剂具有非常高沸点的化合物。

[0119] 虽然上文描述了某些吸收剂,但是一般来讲,任何两种吸收剂可用作本发明的第一和第二吸收剂,只要所述第一吸收剂在低温下更有利(例如对结晶的抗性更大,或粘度较低),而所述第二吸收剂在高温下更有利(例如热稳定)。任何一种吸收剂可(但不是必须)包含离子化合物或基本上由离子化合物组成,即它可包含非离子化合物或基本上由非离子化合物组成。适宜的非离子化合物吸收剂包括但不限于醚、酯、酰胺和酮。

[0120] 离子化合物的混合物在本文中也可被用作吸收剂,并且期望此类混合物可例如获得适当的吸收性能,尤其是在水与可和吸收设备联合使用的其它组分如醇、酯或醚混合时。

[0121] 添加剂如润滑剂、腐蚀抑制剂、稳定剂、染料、结晶抑制剂(如甲酸铯等)以及其它适宜材料可加入到可用于本发明的制冷剂对组合物中以达到多种目的,前提条件是它们对水在离子化合物吸收剂中的溶解度不具有不可取的影响。本发明的制冷剂对组合物可由任何便利的方法制得,包括使用例如已知类型的具有旋转混合元件的搅拌器,在适当的容器中混合或组合适宜量的每一种组分。

[0122] 在如上所述的实施方案中,在吸收器和冷凝器中使用冷却水。为简化起见,通过两个吸收器和冷凝器的冷却水流没有示出。在一个实施方案中,冷却水将流入第一和第二吸收器中,此处由于吸收到第一或第二吸收剂中的制冷剂的吸收热,水被加热。冷却水从第一吸收器流至第二吸收器。冷却水从第二吸收器流至冷凝器管束,其中它将提供冷却作用,以将制冷剂蒸汽冷凝成制冷剂液体。从而冷却水被进一步加热,并且经由管线(未示出)流出冷凝器,到达旨在将系统所摄取的热量释放到周围环境中并且再次向系统提供冷却水的冷却塔或其它装置。

[0123] 本发明允许多种构型和方法来移除来自两个吸收器的制冷剂吸收热,以及移除来自冷凝器的制冷剂冷凝热(以及可能的次冷却),并且不应限于本文具体描述的那些构型。

[0124] 一般来讲,本发明允许多种构型来优化能量管理,从而提高循环能量效率和热回收,具体地讲,在所述制冷剂在冷凝器处释放热量之前回收来自高温高压制冷剂的热量,应当理解,在冷凝器之前回收热量的各种构型均在本发明范围内。

[0125] 本发明允许用于具体实施吸收循环所需的各种设备组件的各种设计,尤其是用于实施所需的传热和传质操作的吸收器、发生器、换热器和冷凝器的设计,并且不应限于本文具体描述的那些设计。

[0126] 供向第一或第二发生器以使制冷剂蒸汽从第一或第二吸收剂 / 制冷剂混合物中释放出来的热水、蒸汽或燃气可由许多来源提供,包括由内燃机的废热加热的水(燃气)和太阳能加热的水等等。

[0127] 在一个实施方案中,本文所公开的是制冷方法,所述方法包括在第一吸收器处形成第一吸收剂 / 制冷剂混合物,加热所述第一吸收剂 / 制冷剂混合物以释放出制冷剂蒸汽,

将所述制冷剂蒸汽送至第二吸收器,形成第二吸收剂 / 制冷剂混合物,加热所述第二吸收剂 / 制冷剂混合物以释放出制冷剂蒸汽,将所述制冷剂蒸汽冷凝形成液体制冷剂,在热传递流体附近,在低压下蒸发所述液体制冷剂,将所述热传递流体传递至待冷却主体附近,并且重新形成热的第一和第二吸收剂 / 制冷剂混合物。重新形成是指通过吸收制冷剂蒸汽来重新稀释浓缩的第一和第二吸收剂 / 制冷剂混合物,以恢复所述混合物将制冷剂分别递送至第一和第二发生器的能力。

[0128] 在另一个实施方案中,可以与上文所述制冷方法相类似的方式,使用例如吸收式热泵,采用吸收循环来产生热。在该方法中,由吸收器内制冷剂吸收到吸收剂中而产生的吸收热和主要的由冷凝器内制冷剂蒸汽冷凝成制冷剂液体而产生的冷凝热能够被传递给用于加热任何空间、场所、物体或主体的水或某些其它热传递流体。

[0129] 此外,本发明不仅限于本文所示或所述的那些实施方案。例如,将本发明扩展至其中制冷剂连续传递通过串联连接的三个吸收回路的循环也在本发明的范围内,并且有利于在三个不同的温度下最佳地利用可获得的热源。