

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

F25B 17/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480018315.3

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100436965C

[22] 申请日 2004.6.4

[21] 申请号 200480018315.3

[30] 优先权

[32] 2003.6.6 [33] FR [31] 03/06839

[86] 国际申请 PCT/FR2004/001388 2004.6.4

[87] 国际公布 WO2004/111556 法 2004.12.23

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.28

[73] 专利权人 气体运输技术公司

地址 法国圣雷米-莱谢夫勒斯

[72] 发明人 皮埃尔·米沙尔斯基

皮埃尔·古尔默朗

克洛德·布莱扎特

[56] 参考文献

US5339649A 1994.8.23

EP1111315A 2001.6.27

CN1330761A 2002.1.9

US5761925A 1998.6.9

CN1179823A 1998.4.22

US4827728A 1989.5.9

US5729988A 1998.3.24

审查员 顾晓燕

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 余全平

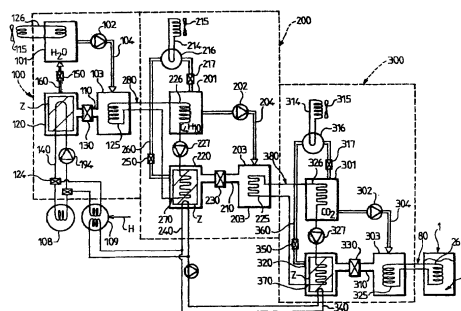
权利要求书 7 页 说明书 23 页 附图 6 页

[54] 发明名称

制品冷却方法及其使用的设备

[57] 摘要

本发明涉及制品(P)的冷却方法,其包括N个按顺序排列的吸附/解吸周期(100,200,300),每个周期包括如下阶段,其在于:在一蒸发器(103,203,303)中从一冷凝器(101,201,301)使液相制冷流体减压,以蒸发至少一部分所述制冷流体,在至少一内装沸石吸附剂(Z)的吸附/解吸室(120,220,320)中吸附所述汽相制冷流体,以使所述蒸发器中的其余一部分所述制冷流体冷却到预定的低温,所述低温从一周期到下一周期逐渐减小。所述方法还包括如下阶段,其在于:每次在一周期的蒸发器(103,203)中的制冷流体和下一周期的冷凝器(201,301)中的制冷流体之间进行N-1次热交换,以冷凝所述冷凝器中的制冷流体。



1. 制品(P)的冷却方法,其包括N个真空的按顺序排列的吸附/解吸周期(100, 200, 300, 400, 500, 600), N是一大于1的整数,

其特征在于,每个周期包括如下阶段:

- 提取一汽相制冷流体的热量,以冷凝所述制冷流体,所述汽相制冷流体在一冷凝器(101, 201, 301, 401, 501, 601)中,处于一第一压力(P_2)下,所述第一压力(P_2)低于所述流体的临界压力,

- 在低于所述第一压力的一第二压力(P_1)下,将所述液相制冷流体输入一蒸发器(103, 203, 303, 403, 503, 603),以蒸发一部分所述制冷流体并冷却另一部分所述制冷流体,直至处于所述第二压力下的所述制冷流体冷却至一蒸发温度(T_1),所述蒸发温度从一周期到下一周期逐渐减小,所述第一和第二压力在每个周期选择成:在一周期中的所述蒸发温度(T_1)每次低于下一周期中的、处于所述下一周期的第一压力下的制冷流体的冷凝温度(T_2),

- 使在所述蒸发器中的、处于所述第二压力下的所述制冷流体的液体部分产生热,以蒸发所述制冷流体,

- 在与所述蒸发器相连接的、且装纳沸石吸附剂(Z)的至少一吸附/解吸室(120, 220, 320, 421-423, 521-523, 621-623)中,吸附所述汽相制冷流体,

- 在一定量的所述制冷流体被吸附到所述沸石吸附剂中之后,通过加热再生所述沸石吸附剂,以解吸所述数量的汽相制冷流体,

- 朝所述冷凝器输送所述数量的汽相制冷流体,

所述方法还包括如下阶段:

每次在一周期的蒸发器(103, 203, 403, 503)中的制冷流体和周期序列中下一周期的冷凝器(201, 301, 501, 601)中的制冷流体之间进行N-1次热交换,以便由此实现所述蒸发器中的所述供热、和所述冷凝器中的所述热提取,以及

通过与至少在最后一周期的蒸发器（303，603）中的制冷流体的热交换冷却所述制品。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在第一周期的冷凝器中的所述热提取通过与环境温度下的环境流体的热交换来实现。

3. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在所述周期的至少一个中，所述待再生的沸石吸附剂的加热通过与环境温度下的一环境流体的热交换来实现。

4. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，它具有这样的阶段：每次在一周期的一吸附/解吸室（121）中处于吸附过程的所述沸石吸附剂（Z）、和在下一周期的一吸附/解吸室（223）中处于再生过程的所述沸石吸附剂（Z）之间进行至少一次热交换。

5. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，它具有这样的阶段：每次在一周期的一吸附/解吸室（121）中处于吸附过程的所述沸石吸附剂（Z）、和在下一周期的一吸附/解吸室（223）中处于再生过程的所述沸石吸附剂（Z）之间进行至少 N-1 次热交换。

6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，它具有这样的阶段：每次在一周期的蒸发器（103，203）中的制冷流体、和在下一周期的吸附/解吸室（220，320）中处于吸附过程的所述沸石吸附剂（Z）之间进行至少一次热交换，以冷却所述沸石吸附剂。

7. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，它具有这样的阶段：每次在一周期的蒸发器（103，203）中的制冷流体、和在下一周期的吸附/解吸室（220，320）中处于吸附过程的所述沸石吸附剂（Z）之间进行 N-1 次热交换，以冷却所述沸石吸附剂。

8. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在每个周期，配置至少两个吸附/解吸室，以同时进行在所述吸附/解吸室中的第一个（121，221）内的所述制冷流体的吸附、和在所述吸附/解吸室中的第二个（123，223）内的所述沸石吸附剂（Z）的再生。

9. 根据权利要求8所述的方法，其特征在于，在每个周期，配置至少三个吸附/解吸室，以便在所述吸附/解吸室中的第三个（122，222）内的

沸石吸附剂(Z)再生之后,同时实行一冷却阶段。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,它具有这样的阶段:每次在一周期的蒸发器(103)中的制冷流体和再生之后处于冷却过程的下一周期的吸附/解吸室(222)中的所述沸石吸附剂(Z)之间进行至少一次热交换。

11. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,它具有这样的阶段:每次在一周期的蒸发器(103)中的制冷流体和再生之后处于冷却过程的下一周期的吸附/解吸室(222)中的所述沸石吸附剂(Z)之间进行N-1次热交换。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其特征在于,它具有这样的阶段:在至少一所述周期,通过与一环境温度源的热交换冷却所述数量的汽相制冷流体,再将所述数量的制冷流体重新输入冷凝器。

13. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其特征在于,它具有这样的阶段:在每个所述周期,通过与一环境温度源的热交换冷却所述数量的汽相制冷流体,再将所述数量的制冷流体重新输入冷凝器。

14. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其特征在于,在至少一所述周期,所述冷凝器(101, 201, 301, 401, 501, 601)中的第一压力(P_2)低于3巴。

15. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其特征在于,在至少一所述周期,所述冷凝器(101, 201, 301, 401, 501, 601)中的第一压力(P_2)接近常压。

16. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其特征在于,在至少一所述周期,最大压力低于5巴。

17. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其特征在于,在至少一所述周期,最大压力接近常压。

18. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其特征在于,在至少一所述周期,所述液相制冷流体在雾化状态下输入蒸发器(103, 203, 303, 403, 503, 603)。

19. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其特征在于,每个周

期中空气的分压力低于 1kPa。

20. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法，其特征在于，每个周期中空气的分压力低于 0.1kPa。

21. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法，其特征在于，第一周期（100，400）中的制冷流体在由水、醇及其混合物构成的一组物质中加以选择。

22. 根据权利要求 21 所述的方法，其特征在于，第二周期（200，500）中的制冷流体在由丁烷、1，2-丁二烯、丙二烯、丙烷及其混合物构成的一组物质中加以选择。

23. 根据权利要求 22 所述的方法，其特征在于，它具有一第三周期（300，600），制冷流体在由乙烷、二氧化碳、氧化亚氮及其混合物构成的一组物质中加以选择。

24. 根据权利要求 23 所述的方法，其特征在于，它具有一第四周期，制冷流体在由甲烷、氮及其混合物构成的一组物质中加以选择。

25. 根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于，它具有一第五周期，制冷流体在由氟、氧、氯、氮、氩、一氧化碳及其混合物构成的一组物质中加以选择。

26. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法，其特征在于，在至少一所述周期，所述制冷流体具有的蒸发潜热大于 300kJ/kg。

27. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法，其特征在于，在至少一所述周期，所述制冷流体具有的蒸发潜热大于或等于 450kJ/kg。

28. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法，其特征在于，在至少一所述周期，蒸发器中的蒸发温度（ T_1 ）高于所述制冷流体的三态点。

29. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法，其特征在于，所述制品（P）起初为汽相；冷却所述制品直至液化。

30. 根据权利要求 29 所述的方法，其特征在于，所述制品（P）是用作燃料或可聚合原料的气体。

31. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法，其特征在于，所述制品（P）是用作在-80℃和-220℃之间进行冷却或液化的原料的气体。32. 使

用根据权利要求 1 至 31 中任一项所述的方法的设备，其包括 N 个真空的按顺序排列的冷却阶段（100，200，300，400，500，600），N 是一大于 1 的整数，其特征在于，每个阶段包括：

- 一冷凝器（101，201，301，401，501，601），其内装液相制冷流体，
- 一蒸发器（103，203，303，403，503，603），其通过一导管（104，204，304，404，504，604）与所述冷凝器相连接，
- 至少一吸附/解吸室（120，220，320，421-423，521-523，621-623），其内装沸石吸附剂（Z），且通过一上游阀（130，230，330）与所述蒸发器相连接，
- 一导管（160，260，360，460，560，660），其配有一下游阀（150，250，350），用于从所述吸附/解吸室朝所述冷凝器输送所述制冷流体，
- 一加热装置（140，240，243，340），其位于所述或每个吸附/解吸室中，适于加热所述沸石吸附剂，直至再生温度，

所述设备包括 N-1 个热交换器（280，380，501，601），其每次布置成：在一阶段的蒸发器（103，203，403，503）中的制冷流体和周期序列中下一阶段的冷凝器（201，301，501，601）中的制冷流体之间进行热交换，以冷却后者，以及

一终端热交换器（80，701），其布置成：在待冷却制品（P）和至少最后一阶段（303，603）的蒸发器中的制冷流体之间进行热交换。

33. 根据权利要求 32 所述的设备，其特征在于，它具有一热交换器（126，480），其布置成在第一阶段的冷凝器（101，401）中的制冷流体和环境温度下的环境流体之间进行热交换。

34. 根据权利要求 32 所述的设备，其特征在于，作为所述吸附/解吸室（521-523，621-623）之一的加热装置，它具有一热交换器（540，640），所述热交换器布置成：在处于吸附过程的所述沸石吸附剂（Z）和环境温度下的环境流体之间进行热交换。

35. 根据权利要求 32 所述的设备，其特征在于，它在至少一所述阶段，具有一流束分割装置（435，535，635），所述流束分割装置布置成：在所

述制冷流体输入所述蒸发器(403, 503, 603)中时雾化所述液相制冷流体。

36. 根据权利要求32所述的设备, 其特征在于, 在至少一所述阶段, 制冷流体的一冷却室(216, 316)布置在所述或每个吸附/解吸室(220, 320)和所述冷凝器(201, 301)之间, 且与一环境温度热源进行热接触。

37. 根据权利要求32至36中任一项所述的设备, 其特征在于, 作为所述吸附/解吸室的加热装置, 它具有至少一热交换器(290), 其每次布置成: 在一阶段的所述或一所述吸附/解吸室(121)中处于吸附过程的所述沸石吸附剂(Z)和下一阶段的所述或一所述吸附/解吸室(223)中处于再生过程的所述沸石吸附剂(Z)之间进行热交换。

38. 根据权利要求32至36中任一项所述的设备, 其特征在于, 作为所述吸附/解吸室的加热装置, 它具有至少N-1个热交换器, 其每次布置成: 在一阶段的所述或一所述吸附/解吸室(121)中处于吸附过程的所述沸石吸附剂(Z)和下一阶段的所述或一所述吸附/解吸室(223)中处于再生过程的所述沸石吸附剂(Z)之间进行热交换。

39. 根据权利要求32至36中任一项所述的设备, 其特征在于, 作为所述吸附/解吸室的冷却装置, 它具有至少N-1个热交换器(280;380), 其每次布置成: 在一阶段的蒸发器(103;203)中的制冷流体和下一阶段的所述或每个吸附/解吸室(221, 222, 223;320)中的所述沸石吸附剂(Z)之间进行热交换。

40. 根据权利要求32至36中任一项所述的设备, 其特征在于, 每个阶段包括至少两个吸附/解吸室(121, 122, 123), 每个都通过各自的一上游阀(131, 132, 133)与所述蒸发器(103)相连接, 且通过各自的一下游阀(151, 152, 153)与所述冷凝器(101)相连接。

41. 根据权利要求40所述的设备, 其特征在于, 它具有所述阀的一控制件(105), 其进行程序控制, 用于根据掩蔽时间周期打开和关闭所述上游阀和下游阀, 其中, 每个吸附/解吸室(121, 122, 123)相继实行一吸附阶段、一再生或解吸阶段、以及再生之后的一冷却阶段, 在吸附阶段, 上游阀(131)开启, 下游阀(151)关闭, 在再生或解吸阶段, 下游阀(153)开启, 上游阀(133)关闭, 在再生之后的冷却阶段, 下游阀(152)和上

游阀（132）关闭。

42. 根据权利要求 32 至 36 中任一项所述的设备，其特征在于，它与一容纳所述待冷却制品的室（1）相连接，所述终端热交换器的一蛇管（26）支承在所述室内，用于在最后一阶段的蒸发器（303）中的制冷流体和所述室中的液相或汽相制品（P）之间进行热交换。

43. 液化天然气运输船，其配有一用于液化气（P）的贮罐（1），其特征在于，根据权利要求 42 所述的设备的、容纳所述待冷却制品的室（1）是所述贮罐（1），所述设备作为重新液化的制冷装置。

44. 气体液化厂，其包括一用于待液化气体（P）的冷却室（1），根据权利要求 42 所述的设备用于所述待液化气体（P）的液化，其特征在于，所述的设备的容纳所述待冷却制品的室（1）用作所述冷却室。

制品冷却方法及其使用的设备

技术领域

[01] 本发明涉及制品冷却方法及其使用的设备。这种方法尤其可用于液化制品，例如天然气。

背景技术

[02] 根据 FR2489101，冷却方法及其使用的设备要求具有沸石（zéolithe）/水偶合的性能。但是，根据该文献，不能达到非常低的温度。

[03] 公知的是汽相制品液化方法，其中，在接近正常温度和压力条件下从汽相初始状态开始，对制品进行等温压缩，直至数十甚至数百巴，然后进行等压冷却，最后进行等焓膨胀，以便达到在常压即大气压下不稳定的液相最终状态。这种方法由图3上曲线B示出，初始状态由点A示出。这种方法，例如克劳德法和林德法，尤其可液化和分离脱水空气的成分。为此，需要大型压缩机，这要消耗大量电能或机械能，即辅助电能。这种液化方法是一种直接施加于待冷却流体制品的直接转化，因此不需要任何分离的制冷流体。其缺陷是将制品压缩到超临界状态所需的能量消耗大，参与预计作用（液相）的制品比例小。这种方法温差大，能耗成本高。

[04] US5339649 提出一种两阶段低温致冷器，对用于冷却超导磁体的氦进行液化。在最冷阶段，致冷流体是氦，在14至18大气压下通过加热吸收剂对其解吸。这种超临界的氦仅在焦耳-汤姆逊膨胀阀的下游进行液化。在另一阶段，制冷流体是氢和一种化学吸收剂，犹如采用 LaNi₅。氢仅在焦耳-汤姆逊膨胀阀的下游进行液化。每次仅有一部分流体被液化，参与致冷作用。流体在吸附室中的等容压缩，具有消耗热而不消耗辅助电能的优越性。但是，等容压缩比任何其它形式的压缩（等温压缩、绝热压缩）耗能成本高。因此，制造超临界的氦和氢需要消耗非常大的能量，其总体上与压差成正比，这影响到该机的节能效率。另外，氢的焦耳-汤姆

逊膨胀仅在充分的预冷却条件下进行液化。这种预冷却通过与储备的流体氮的热交换获得。流体氮的消耗也影响到这种致冷器的节能效率。这种致冷器功率小，尺寸小，设计成装在车辆上。其由液化流体部分小引起的小产率、压缩成本、以及作为朝其传热的热源 of 流体氮的消耗，使之不适合功率更高的应用条件。

发明内容

[05] 本发明旨在提出一种冷却方法，其尤其适用于气体液化，能耗成本不太高，最终温度尤其是非常低的温度的选择余地大。本发明还旨在提出一种方法和设备，其适于尤其是在 -80°C 至 -220°C 的温度范围内大功率制冷，而具有良好的节能效率。本发明还旨在提出一种设备，确保温度下降到理想的温度，而不损害设备的整体应力，确保冷却的节能成本，确保设备安全可靠。

[06] 为此，本发明提出一种制品冷却方法，其具有 N 个呈真空的按顺序排列的吸附/解吸周期， N 是一个大于 1 的整数，每个周期具有如下阶段，其在于：

[07] -在一第一压力小于汽相制冷流体的临界压力的冷凝器中提取所述流体的热，以冷凝所述制冷流体；

[08] -将所述液相制冷流体输入一第二压力小于第一压力的蒸发器，以蒸发一部分所述制冷流体，并冷却另一部分所述制冷流体，直至具有所述第二压力的所述制冷流体的蒸发温度，所述蒸发温度从一周到下一周期逐渐减小，所述第一和第二压力在每个周期选择成，在一周期中所述蒸发温度每一次小于下一周期中在所述下一周期的第一压力下制冷流体的冷凝温度；

[09] -在所述蒸发器中在所述第二压力下使制冷流体的液体部分产生热，以蒸发所述制冷流体；

[10] -在至少一与所述蒸发器相连接且内装沸石吸附剂的吸附/解吸室中吸附所述汽相制冷流体；

[11] -在一定量的所述制冷流体被吸附到所述沸石吸附剂中之后，通过加热再生所述沸石吸附剂，以解吸所述量的汽相制冷流体；

[12] 朝向所述冷凝器输送所述量的汽相制冷流体;

[13] 所述方法还包括如下阶段, 其在于:

[14] 每一次在一周期的蒸发器中的制冷流体和周期序列中下一周期的冷凝器中的制冷流体之间进行 N-1 次热交换, 从而在所述蒸发器中进行所述热供给, 且在所述冷凝器中进行所述热提取; 以及

[15] 通过与至少最后一个周期的蒸发器中的制冷流体的热交换冷却所述制品。

[16] 沸石是一种有吸附性能的粘土, 可固着许多物质, 可低成本地加以使用。例如, 在常温或环境温度下, 它可固着水, 直至其自身重量的 25% 以上。吸附是放热的, 解吸是吸热的。在吸附水时, 每千克固着的水约释出 3500 千焦耳的热。沸石也可按大小分类, 起分子筛的作用, 以便按照其分子大小的标准选择吸附的物质。

[17] 在每个周期, 吸附/解吸室中汽相吸附起抽吸作用, 降低制冷流体的分压力, 从而改变蒸发器中相的平衡, 以维持制冷流体的蒸发, 这样, 通过提取蒸发潜热冷却蒸发器。这种抽吸是以物理化学的方式, 无需机械工作。因此, 本发明方法仅使用少量辅助电能, 以使制冷流体循环。一周期的蒸发器中提取的潜热每一次都由下一周期的冷凝器中的热提取加以补偿, 这样, 可冷凝冷凝器中的制冷流体。此外, 这种潜热提取至少在最后一个周期用作冷却涉及的制品。

[18] 再生在于加热吸附剂, 以降低其吸附能力, 从而解吸流体。沸石的再生温度可在每个周期选择成解吸全部或几乎全部相应的制冷流体。但是, 沸石导热性能非常差, 全部解吸花费时间长。因此, 解吸最好局部进行, 例如直至 10% 的比含量, 以促进本发明方法的动态特性。

[19] 因此, 每个周期的制冷流体是循环的, 可长时间地在闭路中运转。本发明方法消耗的能, 即再生吸附剂的能, 基本上可以热的形式即初级能的形式提供。

[20] 较好的是, 每个周期使用不同的制冷流体, 每种制冷流体选择成, 相应周期的第二压力下的蒸发温度低于前一周期使用的第一流体压力下的冷凝温度, 以便可从待冷凝流体朝向待蒸发流体传热。流体的选择标准同时是流体的固有特征: 物态改变的潜热, 先是液体-蒸气然后是固体-蒸气的

平衡曲线、临界温度、三态点温度，与密封材料的兼容性，可能的危险（爆炸、毒性），以及流体/沸石吸附剂偶合的特征：吸附曲线（随温度而变化的吸附百分率），存在沸石的流体的稳定性。除去可能存在无法接受的危险的流体之后，选择那些可根据一阶段中的蒸发由下一阶段中的冷凝加以确保的原理确保级联的流体。

[21] 冷却液也根据进行大而有效的吸附的沸石的能力和根据相应的吸附热加以选择。预计的吸附率可达30%（例如对于沸石13X来说，为水的总量30%，对于沸石4A来说，为水的总量20%）。解吸温度是可变化的（水对沸石4A为250℃，氮对沸石4A为70℃，水对沸石13X为90℃）。在所有情况下，吸附作用在低温下提高。吸附热的数量级为吸附的流体的蒸发潜热的1.5倍。

[22] 根据本发明实施例，所述制冷流体选自于水（ $T_b=100^\circ\text{C}$ ）、丁烷（ $T_b=-0.5^\circ\text{C}$ ）、氨（ $T_b=-33^\circ\text{C}$ ）、二氧化碳（ $T_b=-37^\circ\text{C}$ ）、丙烷（ $T_b=-42^\circ\text{C}$ ）、乙炔（ $T_b=-84^\circ\text{C}$ ）、乙烷（ $T_b=-88^\circ\text{C}$ ）、乙烯（ $T_b=-103.9^\circ\text{C}$ ）、氙（ $T_b=-108^\circ\text{C}$ ）、氮（ $T_b=-152^\circ\text{C}$ ）、甲烷（ $T_b=-161.6^\circ\text{C}$ ）、氩（ $T_b=-185^\circ\text{C}$ ）、氟（ $T_b=-195.5^\circ\text{C}$ ）、以及氦（ $T_b=-245.92^\circ\text{C}$ ），其中， T_b 表示常压下的沸点。因此，所有这些流体或至少其中某些流体，在这个序列或另一序列中，可用于连续循环。例如，第一周期的制冷流体是水。

[23] 优选地，所述的方法的第一周期（100，400）中的制冷流体在由水、醇及其混合物构成的一组物质中加以选择。

[24] 优选地，所述的方法的第二周期（200，500）中的制冷流体在由丁烷、1,2-丁二烯、丙二烯、丙烷及其混合物构成的一组物质中加以选择。

[25] 优选地，所述的方法具有一第三周期（300，600），制冷流体在由乙烷、二氧化碳、氧化亚氮及其混合物构成的一组物质中加以选择。

[26] 优选地，所述的方法具有一第四周期，制冷流体在由甲烷、氮及其混合物构成的一组物质中加以选择。

[27] 优选地，所述的方法具有一第五周期，制冷流体在由氮、氧、氩、氙、氩、一氧化碳及其混合物构成的一组物质中加以选择。

[28] 较好的是，在至少一所述周期最好是在所有周期，所述制冷流体的蒸发潜热大于300kJ/kg，最好大于或等于约450kJ/kg。能量交换越大，

使用高潜热流体越为合适。流体序列中一流体的最小阈值为 300kJ/kg，一般数值例如约为 450kJ/kg，这在甲烷液化设备中是合理的。对于可降低到较低温度的较小的设备来说，可降低这个阈值。

[29] 较好的是，在至少一所述周期最好是在所有周期，蒸发器中的温度大于所述制冷流体的三态点。因此，在蒸发器中获得液相而不是固相，这样，可进行更有效的热交换。换句话说，流体的临界压力必须大于周期的第一压力（高压），三态点的温度如果可能必须低于流体的相应于第二压力的低温。但是，后一技术约束条件可根据交换器的设计情况予以提高。

[30] 最好是，在至少一所述周期最好在所有所述周期，所述冷凝器中的第一压力低于 3 巴，例如为 0.4 至 3 巴，最好接近常压。因此，压缩制冷流体直至第一压力所需要的能耗降低。

[31] 每个冷凝器中的温度每一次都是相应于冷凝器中第一压力的流体冷凝温度，其可以是常压或另一压力。解吸时，可压缩流体直至常压之上的舒适压力，例如 2 大气压，以增大其冷凝温度，调节前一阶段蒸发器中流体的蒸发温度。

[32] 较好的是，在至少一所述周期最好在所有所述周期，最大压力低于 5 巴，最好低于 3 巴，更好的是接近常压。使用本发明方法的整体设备对每个周期的高压力非常敏感。鉴于室的机械强度和组件的热惯性，最大限度地限制高压力是恰当的。因此，不必制造支持大压差的设备。因此，冷却设备成本降低，安全性提高。

[33] 设备的安全可靠性取决于室的密封性。因此，应该避免在过分低的低压下工作。在每个周期，例如大于或等于 0.5kPa 的最低绝对压力是合理的数值。

[34] 最好是，在至少一所述周期，所述液相制冷流体以雾化形式输入蒸发器。因此，蒸发加速，冷却功率加大。

[35] 最好是，第一周期的冷凝器中的所述热提取通过环境温度下与环境流体的热交换进行。第一周期的冷凝热朝所述环境流体排出，所述环境流体构成相对于使用上述方法的制冷机的热源，例如可以是大气或者河水、湖水或海水。

[36] 较好的是，在至少一所述周期，所述待再生沸石吸附剂的加热通

过环境温度下与环境流体的热交换进行。例如，再生在第二周期和在随后的周期进行。

[37] 较好的是，本发明方法具有的阶段在于，每一次在一周期的一吸附/解吸室里吸附过程中的所述沸石吸附剂和下一周期的一吸附/解吸室里再生过程中的所述沸石吸附剂之间，进行至少一次热交换，最好进行至少N-1次热交换。因此，一周期的吸附/解吸室和下一周期的吸附/解吸室之间的热交换可进行再生，无需从外部供热，第一周期的再生除外。但是，即使是第一周期，即达到最高高温的周期，本发明方法可适于在较低的温度下工作，例如在沸石/水耦合的情况下为250℃。因此，在第一周期的再生温度易于获得热源。因此，本发明方法可用于作为流出液产热的工业设备例如热机。

[38] 吸附是放热反应，沸石的吸附能力随着其温度提高而逐渐减小。最好确定成在每个周期冷却对所述制冷流体被吸附的吸附/解吸室中的沸石吸附剂进行冷却。这样，可使吸附剂保持在正确的工作温度下。

[39] 最好将阶段确定成，每一次在一周期的蒸发器中的制冷流体和吸附过程中下一周期的吸附/解吸室中的所述沸石吸附剂之间，进行至少一次热交换，最好是N-1次热交换，以冷却所述沸石吸附剂。因此，吸附过程中沸石的冷却无需能量的辅助消耗。

[40] 较好的是，在每个周期，确定至少两个吸附/解吸室，以便同时进行所述吸附/解吸室中的第一个内的制冷流体的所述吸附和所述吸附/解吸室中的第二个内的沸石吸附剂的所述再生。

[41] 最好是，在每个周期，确定至少三个吸附/解吸室，以便同时实行所述吸附/解吸室中的第三个内的沸石吸附剂再生之后的冷却阶段。因此，每个吸附/解吸室相继实行三阶段：吸附阶段、再生或解吸阶段、再生之后的冷却阶段，在吸附阶段，最好冷却吸附剂，在再生或解吸阶段，加热吸附剂，在再生之后的冷却阶段，在重新开始吸附前冷却吸附剂。

[42] 最好将阶段确定成，每一次在一周期的蒸发器中的制冷流体和再生之后冷却过程中下一周期的吸附/解吸室中的所述沸石吸附剂之间，进行至少一次热交换，最好是N-1次热交换。因此，再生之后沸石的冷却无需能量的辅助消耗。

[43] 最好将阶段确定成,在至少一所述周期,最好是在每个所述周期,通过与一环境温度源的热交换冷却所述数量的汽相制冷流体,再将所述数量的制冷流体重新输入冷凝器。因此,可在两阶段冷却制冷流体,使之冷凝:首先通过与一环境温度源的热交换,然后在冷凝器中通过与前一周期的蒸发器的热交换。这在所要的冷凝温度在环境温度以下时特别有利。当所要的冷凝温度在环境温度之上时,与一环境温度源的热交换可能足以获得所需的冷凝。

[44] 根据本发明,真空下意味着周期在降低的空气分压力下发生,真空度可根据希望获得的输送速度或多或少为高真空。较好的是,每个周期空气的分压力低于约 1kPa,最好低于约 0.1kPa。为此,由于不完全的密封性,最好在每一阶段配置一真空泵。最好确定成一真空泵与所述吸附/解吸室或每个吸附/解吸室相连接,以从室中提取空气和/或起初溶解在制冷流体中的不可吸附的杂质。

[45] 最后一周期的低温根据应用情况加以选择。例如,可以是-40℃至-220℃。非常低的温度尤其适于某些气体的液化。

[46] 较好的是,待冷却制品起初是汽相,尤其是基本上等压地冷却所述制品,以便使之液化。这种方法不用高压即可液化物质例如甲烷或空气成分,就设备成本和安全性而言,这具有优越性。

[47] 待冷却制品可以是任何特性的。根据本发明的一实施例,所述制品是用作燃料或可聚合原料的气体,例如液化石油气、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯、氢等,所述制品尤其是用于装上液化气体燃料的运输船或陆上运输设备。

[48] 根据本发明的另一实施例,制品是用作原料的气体,例如液态空气、氮和氧,在-80℃和-220℃之间使之冷却或液化。

[49] 在另一实施例中,将阶段确定成,每一次在一周期的冷凝器中的制冷流体和下一周期的所述高温下的所述沸石吸附剂之间,进行至少一次热交换,最好是N-1次热交换,一周期的所述中间温度每一次大于或等于下一周期的所述高温。在这种情况下,高温和中间温度也选择成从一周期到下一周期逐渐减小。但是,必须控制好冷凝器中制冷流体的冷凝条件,尤其是温度,以便根据这个实施例利用冷凝热。

[50] 本发明也提出使用前述方法的设备,其包括N个呈真空的按顺序排列的冷却阶段,N是一大于1的整数,每个阶段包括:

[51] -一冷凝器,其适于装液相制冷流体,

[52] -一蒸发器,其通过一导管与所述冷凝器相连接,

[53] -至少一吸附/解吸室,其内装沸石吸附剂,通过一上游阀与所述蒸发器相连接,

[54] -一导管,其配有一下游阀,以便从所述吸附/解吸室朝所述冷凝器输送制冷流体,

[55] -一加热装置,其位于所述吸附/解吸室或每个吸附/解吸室中,适于加热所述沸石吸附剂,直至再生温度,

[56] 所述设备包括N-1个热交换器,其每次布置成在一阶段的蒸发器中的制冷流体和周期序列中下一阶段的冷凝器中的制冷流体之间进行热交换,以使后者冷却,所述设备还包括一终端热交换器,其布置成在待冷却制品和至少最后一阶段的蒸发器中的制冷流体之间进行热交换。

[57] 最好是,在至少一所述阶段,一制冷流体冷却室布置在所述或每个吸附/解吸室和所述冷凝器之间,与一环境温度热源进行热接触。

[58] 较好的是,本发明设备作为所述吸附/解吸室的加热装置具有至少一热交换器,最好是至少N-1个热交换器,其每次布置成在一阶段的所述或一所述吸附/解吸室中处于吸附过程的所述沸石吸附剂和下一阶段的所述或一所述吸附/解吸室中处于再生过程的所述沸石吸附剂之间进行热交换。

[59] 较好的是,在所述或每个吸附/解吸室中配置一冷却装置,以冷却所述处于吸附过程中的沸石吸附剂。

[60] 较好的是,本发明设备作为所述吸附/解吸室的冷却装置具有至少N-1个热交换器,其每次布置成在一阶段的蒸发器中的制冷流体和下一阶段的所述或每个吸附/解吸室中的所述沸石吸附剂之间进行热交换。

[61] 最好是,每个阶段包括至少两个最好是三个吸附/解吸室,每个都通过各自的一上游阀与所述蒸发器相连接,且通过各自的一下游阀与所述冷凝器相连接。因此,本发明设备的可连续工作,当其它室分别再生和再生之后冷却的时候,吸附相继在每个室中在掩蔽时间进行。

[62] 较好的是,本发明设备具有所述阀的一控制件,其进行程序控制,以根据一掩蔽时间周期打开和关闭所述上游和下游阀,其特征在于,每个室相继实行一吸附阶段、一再生或解吸阶段、一再生之后的冷却阶段,在吸附阶段,上游阀开启,下游阀关闭,在再生或解吸阶段,下游阀开启,上游阀关闭,在再生之后的冷却阶段,下游阀和上游阀关闭。

[63] 根据另一实施例,如果控制好冷凝器中流体的冷凝条件,则可作为所述吸附/解吸室的加热装置配置至少一热交换器,最好是至少 $N-1$ 个热交换器,其每次布置成在一阶段的冷凝器中的制冷流体和下一阶段的所述或每个吸附/解吸室中的所述沸石吸附剂之间进行热交换。

[64] 根据本发明一实施例,本发明设备与一内装所述待冷却制品的室相连接,所述终端热交换器支承在所述室内,以便在最后一阶段的蒸发器中的制冷流体和装在所述室中的液相或汽相制品之间进行热交换。

[65] 本发明还提出一种液化天然气运输船,其配有一液化气贮罐,根据前述实施例的一设备与之相连接,作为重新液化的制冷装置。

[66] 本发明还提出一种气体液化厂,其包括一用于待液化气体的冷却室,其与根据前述实施例的一设备相连接。

附图说明

[67] 参照附图和非限制性实施例,本发明及其其它目的、细节特征和优越性将得到更好理解。附图如下:

[68] 图 1 示出具有三阶段的多阶段冷却机,其使用根据本发明第一实施例所述的方法;

[69] 图 2 详细示出根据本发明第二实施例所述的制冷机的第一阶段和一部分第二阶段;

[70] 图 3 是氮 N_2 的热力学图;

[71] 图 4 是制冷机的一般原理示意图;

[72] 图 5 示出沸石吸附剂随温度而变化的吸附曲线典型实施例;

[73] 图 6 示出根据本发明第三实施例所述的三阶段制冷机;

[74] 图 7 示出图 6 所示制冷机的每一阶段中制冷流体的热力学周期;

[75] 图 8 是图 6 所示制冷机的三阶段中温度条件和压力条件的热力学

图;

[76] 图 9 示出板型热交换器;

[77] 图 10 至 12 示出液流分割装置的实施例。

具体实施方式

[78] 如图 1 所示,多阶段冷却机包括三阶段 100、200 和 300。每一阶段具有一设计和工作相类似的制冷流体回路,其中产生真空,现参照第一阶段 100 加以更确切地描述。在随后的阶段中,类似的构件具有相同的标号加 100 或 200。

[79] 在第一阶段 100,制冷流体是水 H_2O 。制冷流体回路具有一冷凝器 101,其通过配有一循环泵 102 的一导管 104 与一蒸发器 103 相连接。蒸发器 103 通过配有一上游阀 130 的一导管 110 与一吸附/解吸室 120 相连接。室 120 装有沸石块 Z 作为吸附剂。吸附/解吸室 120 通过配有一下游阀 150 的一导管 160 与冷凝器 101 相连接。在冷凝器 101 中,水在低于 100°C 例如约 80°C 的温度下在 1 大气压下处于液相。整个制冷流体回路呈真空,例如,空气的分压力小于 0.1 毫巴。为此,每一吸附/解吸室与一真空泵相连接,如图 2 所示。获得的分压力可借助于一公知类型的气体分析仪加以控制。

[80] 在循环泵 102 的作用下,液相水通过导管 104 注入蒸发器 103,在其中雨点般落下。当流动可在重力作用下获得时,循环泵 102 可由一阀取代。由于在蒸发器 103 中基本上绝热地进行膨胀,水局部蒸发。由于上游阀 130 开启,水蒸汽从蒸发器 103 通过导管 110 进入吸附/解吸室 120,水蒸汽在其中由沸石块 Z 进行吸附。这种吸附反应消耗蒸发器 103 中产生的水蒸汽,这样,持久地维持水的蒸发,以补偿吸附的蒸汽量。这种连续蒸发从蒸发器 103 中的流体即水提取热,以致蒸发器 103 中产生低温,例如为 -10°C 至 -30°C 。因此,在蒸发器 103 的底部获得固态冰相。蒸发器 103 中的温度和压力一方面可通过从上游阀 130 排出的蒸汽流量进行调节,另一方面可通过从冷凝器 101 输入的液态水量和由热交换器 280 输入的热量进行调节,这将在下面予以描述。由于相平衡,蒸发器 103 中的温度因为保持低压而更低。特别是,通过选择适当的温度和压力,也可在蒸发器 103

中获得液相。

[81] 吸附/解吸室 120 配有一冷却装置,其用于在放热的吸附反应期间冷却沸石块 Z。因此,室 120 中的温度保持低于 100℃。为此,冷却装置是一载热流体回路 140,其配有一循环泵 194,且与一冷源 108 相连通,后者例如可以是环境温度的水或周围大气。

[82] 当沸石块 Z 吸附一定量的水时,它必须再生。为此,关闭上游阀 130,且打开下游阀 150。然后,转换三通阀 124,使载热流体回路 140 与一从外部接收热 H 的热源 109 相连接。热源 109 可以是最好高于 250℃ 的任意热源。因此,载热流体回路 140 起加热装置的作用,加热沸石块 Z 例如直至 250℃。在这个温度下,沸石的吸附能力非常小。延长解吸时间,直至差不多 90% 的水蒸汽被解吸。因为沸石的导热率随着其含水量减小而逐渐下降,解吸更多的水需要较长的时间,这样会放慢本发明方法的速度,从而降低机器的小时生产率。在室 120 中压力的作用下,解吸的水蒸汽通过导管 160 从室 120 排出,下游阀 150 开启。水蒸汽在冷凝器 101 中排出,水蒸汽在其中冷凝和冷却至 80 至 100℃ 的中间温度。为此,冷凝器 101 通过一冷却装置 126,例如与大气相连接的热交换器,持久地进行冷却。一通风器 115 用于提高冷凝器 101 的冷却效果。

[83] 在蒸发器 103 中,利用水的蒸发反应从载热流体在其中循环的一蛇管 125 提取热。蛇管 125 属于一热交换器 280,其还具有—蛇管 226 和一蛇管 270,蛇管 226 布置在第二阶段 200 的冷凝器 201 中,蛇管 270 布置在第二阶段 200 的吸附/解吸室 220 中。热交换器 280 还包括一循环泵 227,其使载热流体从蒸发器 103 循环到冷凝器 201,以冷却冷凝器 201,然后循环到吸附室 220,以冷却处于吸附过程中的沸石块 Z。热交换器 380 在第二阶段 200 和第三阶段 300 之间起相同的作用。

[84] 在第二阶段 200,制冷流体例如是丁烷 C_4H_{10} 。冷凝器 201 中的中间温度在 1 或 2 大气压下为 -10 至 -20℃,因此丁烷是液态。蒸发器 203 中的温度为 -60 至 -80℃。为了在吸附/解吸室 220 中再生沸石块 Z,温度提高到 80℃ 的高温。为此,使用一与热源 109 相连接的载热流体回路 240 和/或另一加热装置,如图 2 所示。

[85] 与阶段 100 不同的是,阶段 200 在来自室 220 的导管 260 和冷凝

器 201 之间具有一中间冷却容器 216。该容器 216 通过一阀 217 与冷凝器 201 相连接。当解吸的流体在低于环境温度的温度下时, 容器 216 是绝热的, 以防容器 216 中压力增大。当解吸的流体在高于环境温度的温度下时, 容器 216 与周围大气进行热接触, 以使汽相丁烷在解吸之后获得第一次冷却, 从而防止容器 216 中压力增大。在第二种情况下, 将容器 216 例如通常的钢制储气瓶置于外部, 且配置由一通风器 215 通风的一热交换器 214。

[86] 在再生期间, 室 220 中的沸石块 Z 例如加热到 80°C 。丁烷的解吸导致室 220 中的压力上升, 从而导致汽相丁烷通过导管 260 流动到容器 216。当丁烷冷却时, 这种冷却维持从室 220 抽吸丁烷。在这一阶段, 容器 216 中的温度取决于解吸条件, 即尤其是容器 216 中的压力。例如, 可确定 15 巴的压力。容器 216 中压力上升越大, 温度越高。然后, 从容器 216, 汽相丁烷在冷凝器 201 中通过阀 217 减压, 以便在接近常压的压力下进一步冷却和液化。

[87] 阶段 300 类似于阶段 200。在第三阶段 300, 制冷流体是二氧化碳 (CO_2)。冷凝器 301 中的中间温度是 -60 至 -70°C , 因此二氧化碳是液态。蒸发器 303 中的低温是 -120 至 -130°C 。为了在吸附/解吸室 320 中再生沸石块 Z, 温度提高到 -10 至 -20°C 的高温。为此, 使用与第二阶段 200 中相同类型的加热装置, 即一与热源 109 相连接的载热流体回路 340, 或者与前一阶段的一吸附/解吸室相连接的一热交换器, 如图 2 所示。再生时, 为使容器 316 中环境温度下的冷却有效进行, 显然, 容器 316 中的温度必须高于环境温度, 这样, 前提是容器 316 中具有相当高的压力。

[88] 另一可能性是在较低的压力下进行解吸, 以便在容器 316(或 216) 中获得低于环境温度的蒸汽温度。在这种情况下, 交换器 314(或 214) 去掉。相反, 容器 316(或 216) 在这种情况下是绝热的。根据使用的冷却剂, 每当容器中可获得比环境温度高的温度的压力是如此之高以致带来无法接受的工艺上的约束条件, 这一实施例可能是最佳的。

[89] 最后一阶段的蒸发器, 即图 1 所示实施例中第三阶段 300 的蒸发器 303, 配有使用多阶段制冷机产生的冷的部件。为此, 一终端热交换器 80 布置在第三阶段 300 的蒸发器 303 和一内装待冷却制品 P 的室 1 之间。热交换器 80 具有一载热流体回路, 一蛇管 325 位于蒸发器 303 中, 载热流

体在其中冷却，一蛇管 26 支承在室 1 中，冷却制品 P 时载热流体在其中加热。例如，室 1 是一液化气贮罐，其必须冷却，以补偿通过室 1 的壁的热损耗。根据应用情况，配置相应的热交换器，也可利用制冷机从其它阶段的蒸发器中提取的冷能。

[90] 开机前，在初始状态，冷却剂在环境温度下分别贮存在容器 101、216 和 316 中。相继起动阶段 100、200 和 300。

[91] 如图 1 所示，多阶段制冷机在再生沸石块 Z 期间不能提供冷却。为了弥补这个缺陷，现在参照图 2 描述制冷机的第二实施例，其中，在每一阶段布置至少两个最好是三个吸附/解吸室。图 2 上，与第一实施例中相同或类似的构件用相同的标号标示。

[92] 如图 2 所示，在第一阶段 100，吸附/解吸室 120 以及相应的上游阀和下游阀由三个吸附/解吸室 121、122 和 123 取代，其分别通过配有下游阀 151 至 153 的管 161 至 163 连接到冷凝器 101 上。室 121 至 123 还通过配有上游阀 131 至 133 的管 111 至 113 连接到蒸发器 103 上。阀 131 至 133 和 151 至 153 是由一控制件 105 通过控制线路 107 进行控制的电动阀。控制件 105 程序控制成进行一掩蔽时间周期，其中同时进行：

[93] -一室例如 121，处于吸附过程，相关的上游阀开启，相关的下游阀关闭，

[94] -另一室例如 123，处于再生过程，上游阀关闭，下游阀开启，以及

[95] -第三室例如 122，处于冷却过程，上游阀和下游阀关闭。

[96] 因此，阀周期性转换成，每一室相继实行吸附阶段、再生阶段和再生之后的冷却阶段。阶段不必具有相同的持续时间，以致阶段的变化在一阶段的所有室中不必是同时的。为了实行掩蔽时间周期，为简化起见，最好在所有阶段同步地在室之间进行转换。

[97] 如仅配置两个室，则一室的再生阶段和冷却阶段在另一室的吸附阶段期间实行。这样，随时存在至少一个在每个阶段实行吸附的室。

[98] 每个室 121 至 123 配有与一冷源相连接的一冷却蛇管 171 至 173，以及与一热源相连接的一加热蛇管 141 至 143。因此，载热流体的循环，确保吸附阶段期间和再生之后冷却阶段期间沸石块 Z 的冷却，而且也确保

再生阶段期间沸石块的加热。

[99] 在其它实施例中,如图1所示,一单一载热流体回路140在有选择地与一热源或者与一冷源相连接时,可用作冷却装置或加热装置。但是,由于热惯性的缘故,这种线路布置不太好。

[100] 一真空泵106与每个吸附/解吸室121至123相连接,以保持真空。真空泵106用于弥补制冷流体回路的密封性缺陷,以及抽吸起初溶解于水的不冷凝物质例如氧,其因为不被沸石吸附而很可能残留在吸附室中。一或两个冷却周期之后,水中就没有这种不冷凝的气体。

[101] 如图2所示,热交换器280与吸附/解吸室222的冷却蛇管272相连接。但是,每个吸附室221至223必须在吸附阶段期间和再生之后的冷却阶段期间进行冷却。为此,可为每个吸附/解吸室221至223配置一不同的热交换器,以便与蒸发器103进行热交换。在其它实施例中,热交换器280配有多通阀,以使冷却载热流体有选择地在—个或多个冷却蛇管271至273进行循环。根据另一实施例,可配置至少两个分开的热交换器,以便一方面在蒸发器103和冷凝器201之间,另一方面在蒸发器103和吸附室221至223之间进行热交换。

[102] 作为第二阶段200中沸石块Z的加热装置,一热交换器290可使载热流体在第一阶段的室121的冷却蛇管171中循环,其正处在吸附阶段,载热流体在其中加热到80至100℃,然后使载热流体在吸附/解吸室223的加热蛇管243中循环,其正处在再生阶段。因此,第二阶段的每个吸附/解吸室为其再生可加热至80℃。一旦如此,每个室221至223就必须在实行其自身的再生阶段时,与正在同时实行其自身的吸附阶段的室121或122或123进行热交换。为此,可配置多个类似于交换器290的热交换器,或者配置可转换的多通阀,用于有选择地使一个或另一个冷却蛇管171至173与一个或另一个加热蛇管241至243相连接。载热流体在热交换器290中的循环由一泵294加以确保。

[103] 在其它实施例中,或者以互补的方式,可在阶段200的吸附/解吸室221至223和阶段100的冷凝器101之间配置一热交换器,以利用水的冷凝热在阶段200中再生沸石。但是,必须控制好冷凝器101中的冷凝温度,以便这样进行工作。

[104] 类似于图 2 所示热交换器 280 和 290 的热交换器布置在制冷机的所有连续阶段之间,以致每个阶段产生下一阶段中制冷流体冷凝所需的冷、下一阶段中吸附相沸石的冷却、下一阶段中制冷解吸所需的热或者至少一部分这种热。这样,在一最佳实施例中,唯有阶段 100 需要由热源 109 供给外部热 H。但是,也可利用外部热 H 在所有阶段进行再生。

[105] 如图 1 所示,制冷机具有三个级联阶段。但是,可配置或多或少的阶段,在每个阶段,高温、中间温度和低温选择成低于前一阶段中相应的温度。例如,可配置一使用乙烯作为制冷流体的第四阶段、一使用甲烷作为制冷流体的第五阶段、一使用氮或氦作为制冷流体的第六阶段和一使用氦作为制冷流体的第七阶段。因此,最后一阶段中的低温可接近 10K。

[106] 表 1 示出可在多阶段冷却机中用作制冷流体的一定数量的物质的热力学性能。每种物质给出多个压力值的沸点,以示出在每个阶段的蒸发器中根据制冷流体的选择可获得的温度范围。在第一阶段,还可使用水和甘醇的混合物,以获得较高的熔化温度。这样,可避免在蒸发器 103 形成冰。因此,室 121 至 123 中的沸石 Z 在阻止吸附甘醇的类型中加以选择,使其保持在蒸发器 103 中。

[107] 沸石可在其晶体结构或孔径大小上彼此不同的许多形式下使用。一般来说,每个周期根据相应的制冷流体选用最适当的沸石形式。

[108] 在一实施例中,选用的沸石具有特殊的结构,可促进吸附和解吸反应。这种结构描述于 EP-A-470886。直径例如为 3 毫米的颗粒状沸石浸没保存在一金属件上,其上加工有限定间隙的凸起。沸石填满这些间隙,通过烧结使之固定。采用这种快速结构,仅配置一单个吸附/解吸室,快速地例如数分钟的时间交替实行吸附阶段和解吸阶段,即可使制冷机的一阶段例如阶段 100 工作。

[109] 上述冷却机具有许多用途。例如,它可用作与液化天然气运输船上液化气运输罐相连接的冷却装置。为此,终端热交换器 80 的蛇管 26 悬挂在罐中。为进行这种布置,可参照 FR 2785034 A1。终端热交换器 80 中的温度应低于或等于 -164°C ,以便在常压下液化甲烷。为此,显然必须配置比图 1 所示更多的阶段,例如增加一使用乙烯作为制冷流体的阶段和一使用甲烷作为制冷流体的阶段。对于这种应用来说,要避免使用氧作为制

冷流体，因为万一泄漏会有发生爆炸的危险。

[110] 多阶段制冷机还可用于对希望在液化厂液化的气体物质进行等压冷却。为此，室 1 用作气体液化室。多阶段制冷机可应用于空气或其成分包括稀有气体的液化。图 3 上的曲线 C 示出这种液化方法中氮从点 A 所示的初始状态开始的热力学路径。

[111] 类似的路径可在另一气体尤其是甲烷的温度-熵热力学图上画出。参考书《气体百科全书》(ISBN 0-444-41492-4(1976-2002))中备有这种图。例如，在每个吸附/解吸室中使用 1 吨沸石，可获得约 20 千克/分钟的液化甲烷流量。

[112] 上述载热流体回路仅构成热交换器的说明问题的例子。许多其它类型的热交换器可用于使用本发明的方法，尤其是不用中间载热流体。

[113] 现在参照图 6 描述多阶段制冷机的另一实施例。与第一实施例中相同或类似的构件采用相同的标号加 300。

[114] 在每个阶段，制冷流体热力学周期的原理如图 7 所示，该图为可应用于各种不同流体的总图。

[115] 图 7 中，横坐标表示比熵 s ，纵坐标表示温度 T 。线 37 表示液相/汽相变化曲线，线 36 表示流体的临界等压曲线。

[116] 还示出两等压曲线，其相应于在流体的三态点和临界压力之间选择的两压力 $P_1 < P_2$ 。周期是一由曲线 38 示出的封闭周期。

[117] 液相流体通过与保持在吸附温度下以吸附汽相的沸石吸附剂连通，在压力 P_1 和温度 T_1 下等压地进行蒸发。吸附之后，加热沸石，直至解吸温度 $T_{des} < T_{ads}$ 。解吸的蒸汽进行等容压缩，直至压力 P_2 。汽相流体在压力 P_2 和温度 T_2 下等压地进行冷凝。最后，液相的压力由于压力损失而从 P_2 突然降低至 P_1 ，这样，使一部分流体蒸发。

[118] 在连续的阶段，流体和压力选择成，系列 n 的一阶段中流体的蒸发提取系列 $n+1$ 的下一阶段中流体冷凝所需的热。因此，工作条件是 $T_1(n) < T_2(n+1)$ 。

[119] 图 5 示出吸收率 τ (吸附的流体相对于吸附剂数量的质量百分比) 随温度 T 而变化的吸附曲线 39 的例子。在吸附温度 T_{ads} 以下，吸收率基本上等于饱和率 τ_0 。为了使吸附率降至 $\tau_1 < \tau_0$ ，必须将吸附剂的温度提

高到相应的解吸温度 T_{des} 。实际上，曲线 39 取决于流体/吸附剂耦合。在所有的阶段，吸附反应器的作用是提供与两不同的温度位相应的两蒸汽压力阶段。

[120] 其结构和工况相类似的三阶段 400、500 和 600 一起予以描述。在冷凝器 401（或 501、601）中，流体借助于冷凝热的提取在周期的高压 P_1 下冷凝。冷凝的流体在重力作用下通过一导管 404（或 504、604）流入蒸发器 403（或 503、603）中，经受的压力损失直至周期的低压 P_2 。流入蒸发器每次都是自然进行。只需调节流量，以使吸附和蒸发能力适合蒸发器中所需的温度和压力条件。蒸发器是绝热的。

[121] 下一阶段的冷凝器 501（或 601）这里制成空心板状热交换器，其布置在蒸发器 403（或 503）中，在其上使输入的液体流入蒸发器，以同时进行这种液体的蒸发和冷凝器中制冷流体的冷凝。图 9 示出这种交换器板 25，液体薄膜 27 在其上处于蒸发过程中。

[122] 为增大蒸发的动态特性，也可借助于布置在导管 404（或 504、604）端部的一流束分割装置 435（或 535、635），使输入蒸发器的液体散开。公知的这种装置有多种，例如单孔式装置（图 10）、多孔式装置（图 11）或流束上具有螺旋桨的装置（图 12），其为向燃烧器供给燃料而研制，这里适于使之加热，以免堵塞。

[123] 一导管 410（或 510、610）将蒸发器与内装沸石吸附剂的三个反应器 421-423（或 521-523、621-623）相连接。未示出的分段阀（例如止回阀）可使蒸发器和冷凝器的反应器各个隔离，以便随时地至少反应器之一随时与蒸发器相连接，在适当的吸附温度 T_{ads} 下冷却，以吸附蒸发器中形成的蒸汽（放热反应），以及至少反应器之一与冷凝器相连接，在适当的解吸温度 $T_{des} > T_{ads}$ 下加热，以在周期的高压下朝冷凝器释放蒸汽（吸热反应）。

[124] 最好选用不很高的高压 P_1 ，例如低于 5 绝对巴，甚至低于 3 绝对巴，以限制壁的尺寸，从而限制制冷机的重量和成本。

[125] 实际上，如果将冷凝器视同一随内部和外部之间的压差 ΔP 而变化的具有半径 R 的球形壳体，则厚度 e 由下列表达式给出：

$$e = \frac{\Delta PR}{2\sigma_{adm}}$$

[126] 对于一具有半径 R 的圆柱形壳体来说，去掉除数 2。以一半径为 3 米的球形室为例，最大容许张力 $\sigma_{adm}=240\text{MPa}$ ，无安全系数，则厚度为：

$\Delta P(\text{巴})$	0.5	1	1.5	2	3	5	10	15	20
$e(\text{毫米})$	0.3	0.6	0.9	1.3	1.9	3.1	6.3	9.4	12.5
$M(\text{千克})$	276	551	827	1103	1654	2757	5513	8270	11027

[127] 对于这种设备来说，安全系数为 5 看来是最可能的。质量提高，具有相同的系数。

[128] 实施例 1

[129] 根据图 6 所示的结构制成具有多达 5 阶段的制冷机。表 2 给出每个阶段可用作制冷流体的物质清单、冷凝器中达到的高温 T_2 和蒸发器中达到的低温 T_1 。

[130] 流体根据其在 1 巴和 0.5kPa 的压力下的平衡温度分类。

[131] 实施例 2

[132] 根据图 6 所示的结构制成三阶段冷却机。每个阶段的参数列于表 3。

[133] 图 8 类似于图 7，详细示出三种流体的周期。

[134] 这种制冷机可用于在约 -150°C 下冷却制品，例如使这种制品在安装于最后一阶段的蒸发器 603 里的一热交换器 701 中循环。对于呈吸附相的吸附反应器 421-423 的冷却来说，配置一热交换器 480，可朝大气或朝具有环境温度的水排热。对于这些反应器的再生来说，配置一 250°C 的热源，如图 1 所示。

[135] 在丁烷阶段和乙烷阶段，借助于一热交换器 580（或 680）进行吸附相反反应器的冷却，朝前一阶段的蒸发器 403（或 503）排热。尽管示意地示出热交换器 480、580 和 680，但是这些热交换器具有有选择地冷却每个反应器所需的阀和旁路。

[136] 在丁烷阶段和乙烷阶段，也配置一热交换器 540（或 640），其布置成在最好用一通风器 541（或 641）进行强制对流的大气和沸石吸附剂之间进行热交换，使之在环境温度下或者在略高的温度下再生。如果再生温度高于环境温度，则可与水阶段的冷凝器 401 进行热交换，以向沸石补充热。此外，确定成阀和旁路可有选择地加热每个反应器 521-523（或 621-623）。这样，在反应器 421-423 再生时，仅在第一阶段上向制冷机提供外部能量。

[137] 实施例 3

[138] 常压甲烷液化机具有四阶段，其中前三阶段类似于实施例 2。表 4 给出每个阶段的参数。根据图 6 所示的结构，附加一其中流体是甲烷的阶段。

[139] 在吸附率为 10%、每阶段的周期时间为 1 小时、吸附热为潜热的 1 倍半、每阶段三个反应器的基础上，可使吸附温度和解吸温度确定如下：

流体	水	丁烷	乙烷	甲烷
T_{ads}	80℃	-30℃	-30℃	-30℃
T_{des}	180℃	70℃	70℃	70℃

[140] 在这种构型中，可改变热交换器 580 和 680，以便利用水阶段的蒸发器 403 中产生的冷，对下部各阶段的处于吸附过程的反应器进行冷却。必要时，还可为此利用丁烷阶段的蒸发器 503 中产生的冷。

[141] 此外，配置一些热交换器（未示出），用水阶段的反应器 421-423 中产生的吸附热，也可结合使用冷凝器 401 中释出的水的冷凝热，使下部各阶段的反应器 521-523、621-623 等进行再生。这样，只有水阶段的反应器在例如 250℃ 的热状态下，消耗外部能量，进行其再生。

[142] 实施例 4

[143] 实施例 3 中的制冷机尺寸确定成形成液化天然气运输船上蒸发的气体重新液化的设备。

[144] 对于 125000 液体甲烷的货载和 0.15%/日的蒸发率来说，所需的有效制冷功率估计约为 580kW。为此，数量级如下：

流体	水	丁烷	乙烷	甲烷
吸附剂质量	13t	18t	15t	14t
放出的热		1.1MJ	1.1MJ	1.1MJ

[145] 设备的总质量约为 200 吨，其每日甲烷耗量为 2.7 吨/日。这些质量与周期时间成正比。

[146] 实施例 5

[147] 实施例 3 的制冷机尺寸确定成，对于 125000m^3 的货载来说，确保 24 小时从 30°C 的气体开始向液化天然气运输船装载富含甲烷的液化气。所需的有效制冷功率估计为 630MW。为此，吸附剂的质量确定如下：

流体	水	丁烷	乙烷	甲烷
吸附剂质量	14157t	19602t	16335t	15246t

[148] 设备的总质量约为 217800 吨，其每日甲烷耗量为 2940 吨/日。

[149] 图 4 是制冷机 M 的一般原理图。工作中，制冷机 M 从一冷源朝一热源 N 传输热 Q ，热源的溫度 T_{ch} 高于冷源的溫度 T_{fr} 。为此，制冷机 M 消耗能量 E 。制冷机的产率由 Q/E 之比加以确定。在上述实施例中，冷源由待冷却制品 P 构成，热源最好由周围大气或大海构成。

[150] 有利地影响这种产率的一种方式是限制压缩工作，将周期的高压即冷凝压力限制在低于数巴的数值，如同实施例 2 和 3 中那样。此外，鉴于在每个阶段限制在约 1 巴的压差，沸石再生时获得的蒸汽略微过热，无需冷却，因为 1 巴的等容压缩产生的发热仅约 60°C 。

[151] 在高制冷功率的应用中，更好使用具有高蒸发/冷凝潜热的流体，以限制制冷流体的供给量和吸附剂的质量。表 5 示出本发明方法中用作制冷流体的各种不同物质的物理特征：临界压力 P_c 、临界溫度 T_c 、三态点的溫度和潜热 L ，其用作该表中流体的分类参数。

[152] 尽管本发明使用多个具体实施例予以说明，但显然绝不局限于此，而在本发明范围内包括所述构件的所有技术等同件及其组合。

[153] 表 1: 在各种不同压力下用作制冷流体的多种物质的沸点 (°C)

物质	P=1 托 (1.33×10^2 Pa)	P=10 托 (1.33×10^3 Pa)	P=1 大气压 (1.013×10^5 Pa)	P=2 大气压 (2.026×10^5 Pa)
氨 NH ₃	-109	-92	-33	-18.7
丁烷 C ₄ H ₁₀	-101	-78	-0.5	18.8
甲烷 CH ₄	-205	-195	-164	-152
氮 N ₂	-226	-219	-196	-189
二氧化碳 CO ₂	-134	-119	-78	-69
丙烷 C ₃ H ₈	-129	-108	-42	-25
氖 Ne	-257	-254	-246	-243
氙 Xe	-168		-108	
氩 Ar	-218	-210	-185	-179
乙炔 C ₂ H ₂	-143	-128	-84	-71
乙烯 C ₂ H ₄	-168	-153	-104	
氪 Kr	-199	-187	-152	
乙烷 C ₂ H ₆	-183	-159	-88	-75

[154] 表 2

阶段	流体	T ₂	T ₁
1	水, 醇	环境温度	直至-40°C
2	丁烷, 1, 2-丁二烯, 丙二烯, 丙烷	-20°C	-80°C
3	乙烷, CO ₂ , 氧化亚氮	-80°C	-150°C
4	甲烷, 氮	-150°C	-200°C
5	氟, 氧, 氯, 氦, 氖, CO	-200°C	-260°C

[155] 表 3

阶段	流体	P ₁	T ₁	P ₂	T ₂
400	水	0.1032 kPa	-20 ℃	7.3 kPa	40 ℃
500	丁烷	1 kPa	-81 ℃	45 kPa	-20 ℃
600	乙烷	0.1 kPa	-153 ℃	150 kPa	-81 ℃

[156] 表 4

流体	水	n-丁烷	乙烷	甲烷
P ₂ (bar)	0.8	1	1	3
T ₂ (℃)	80	-5	-88	-148
P ₁ (kPa)	0.5	0.5	0.5	20
T ₁ (℃)	-30	-88	-155	-182

[157] 表 5

	临界压力 P _c (bar)	临界温度 T _c (℃)	三态点温度 Triple(℃)	潜热 L(kJ/kg)
水	221	376	0	2500
CO ₂	74	31	-56.6	571
甲烷	46	-82.2	-182.5	510
乙烷	49	32.2	-183.3	489
乙烯	50	9.5	-169	482
氢	13	-240	-259.3	454.3
丙烷	42.5	96.6	-187.7	425.3
丁烷	38	152	-125	386
氮	34	-147	-210	198

氦	55	-63.8	-157	107.8
氙	58.4	16.5	-111.8	96.29
氙	27.56	-228.8	-249	88.7
氦	2.2	-268	-272.2	20

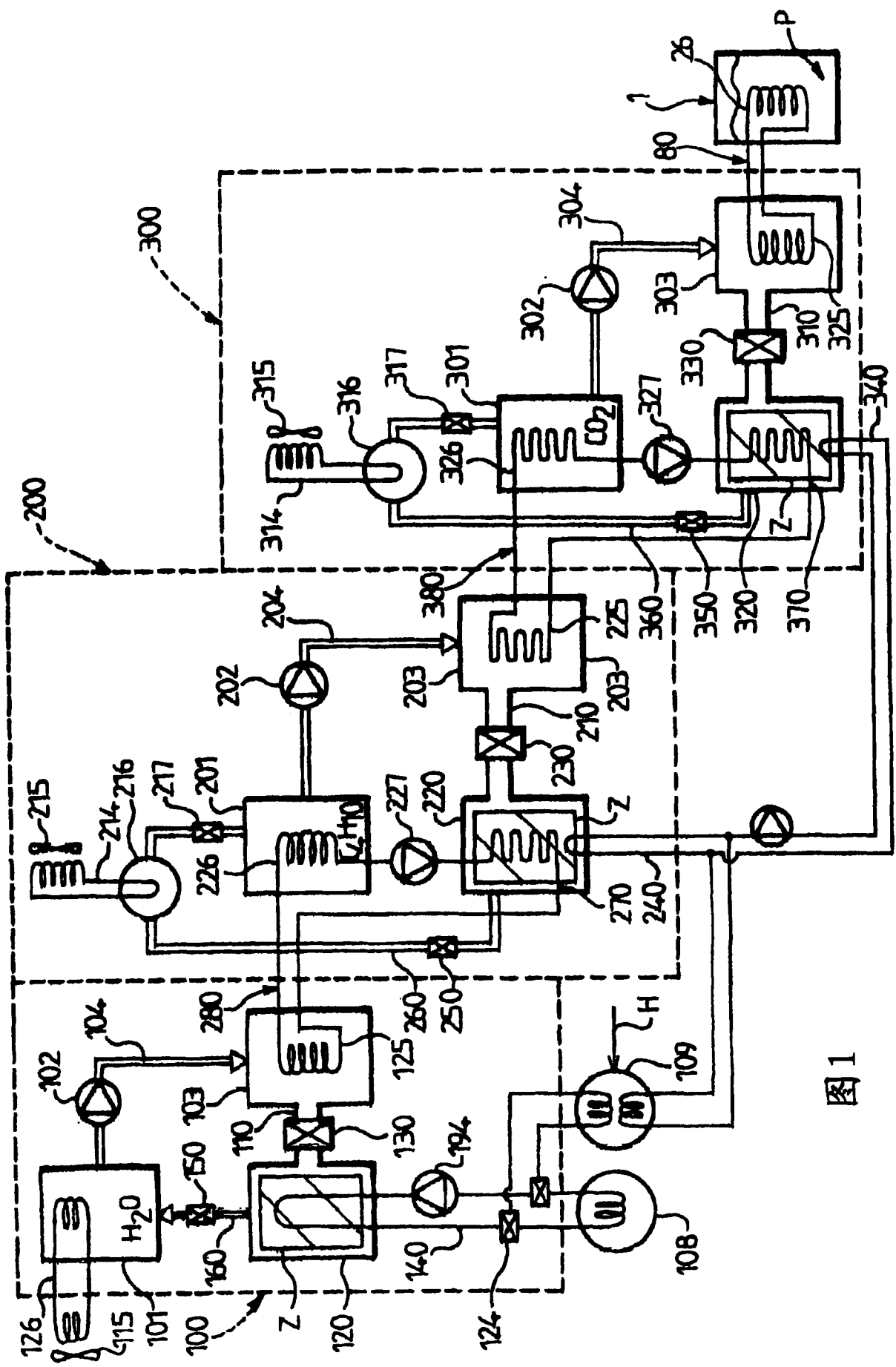


图 1

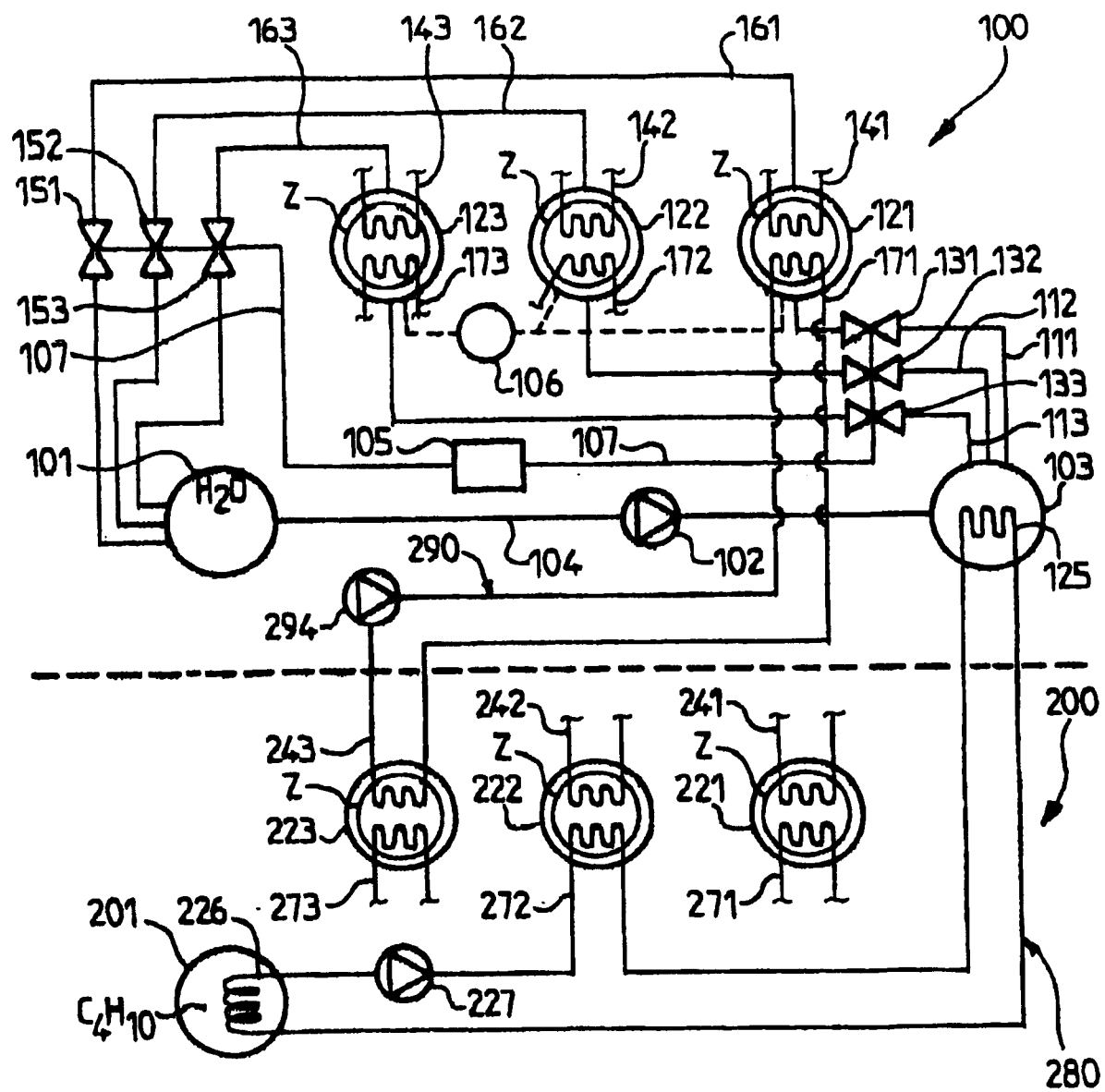


图 2

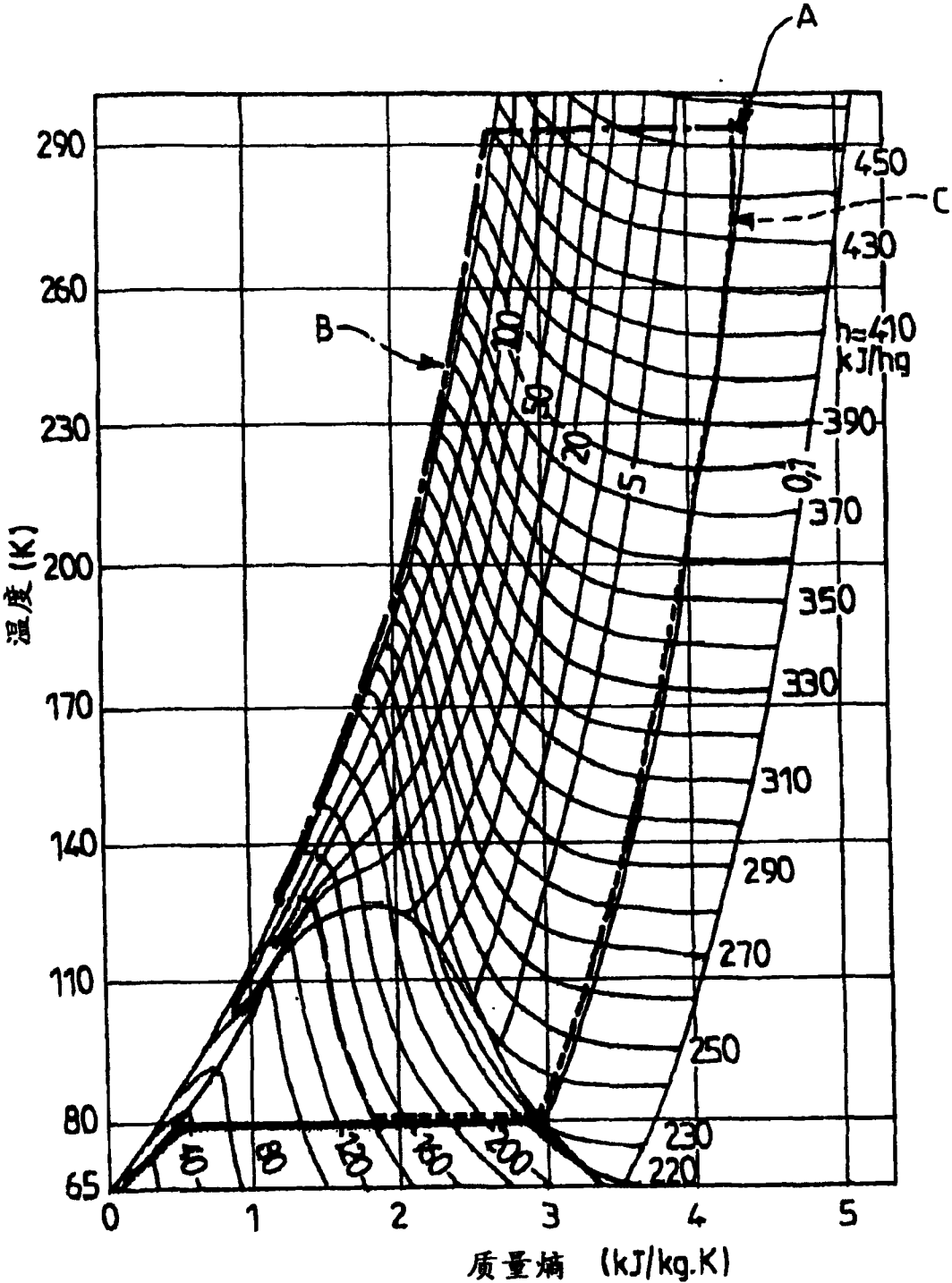


图 3

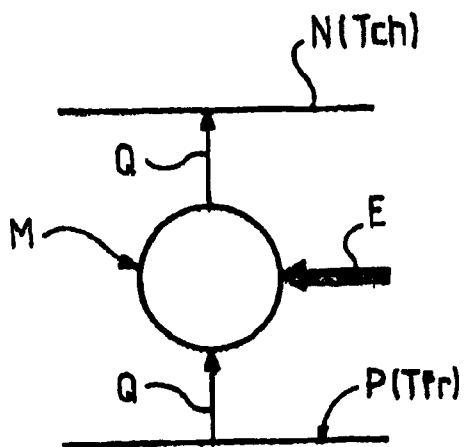


图 4

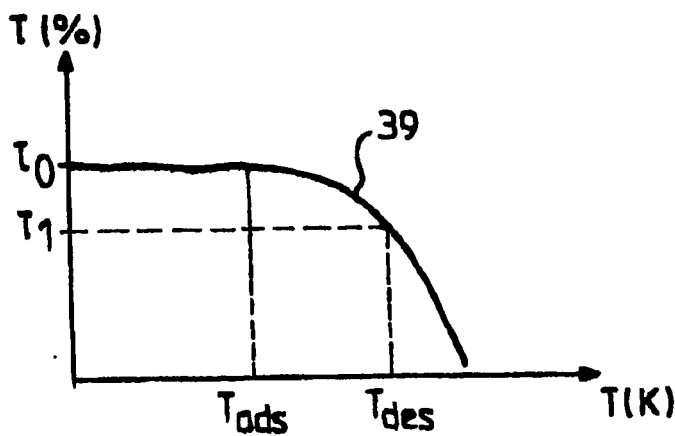


图 5

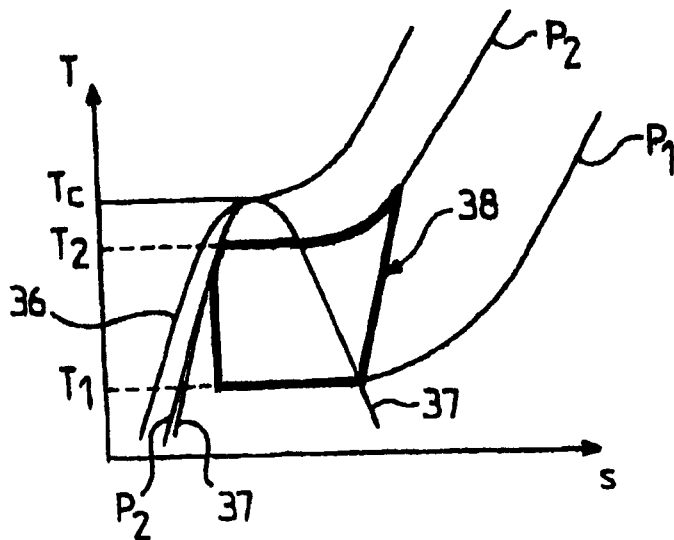


图 7

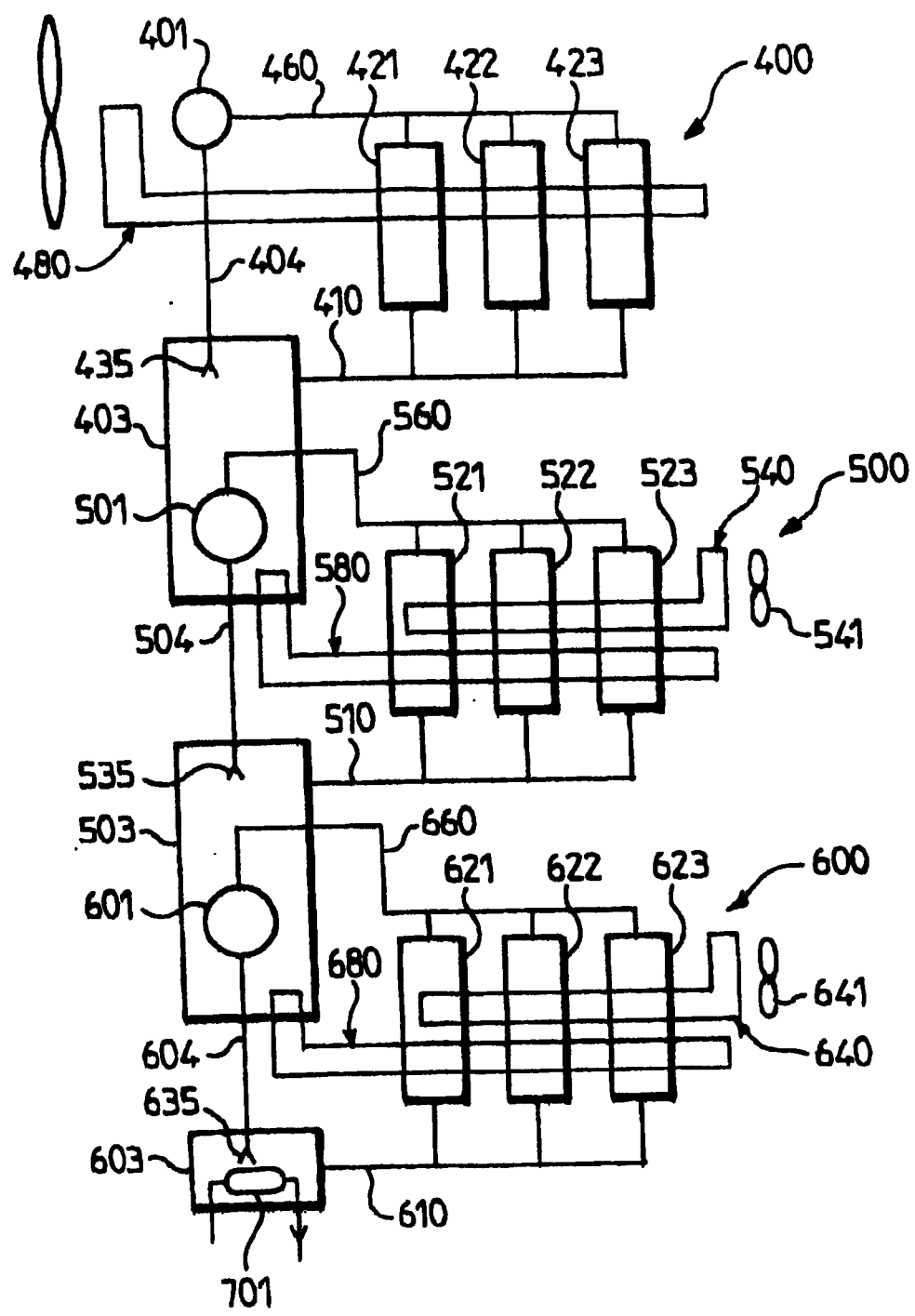


图 6

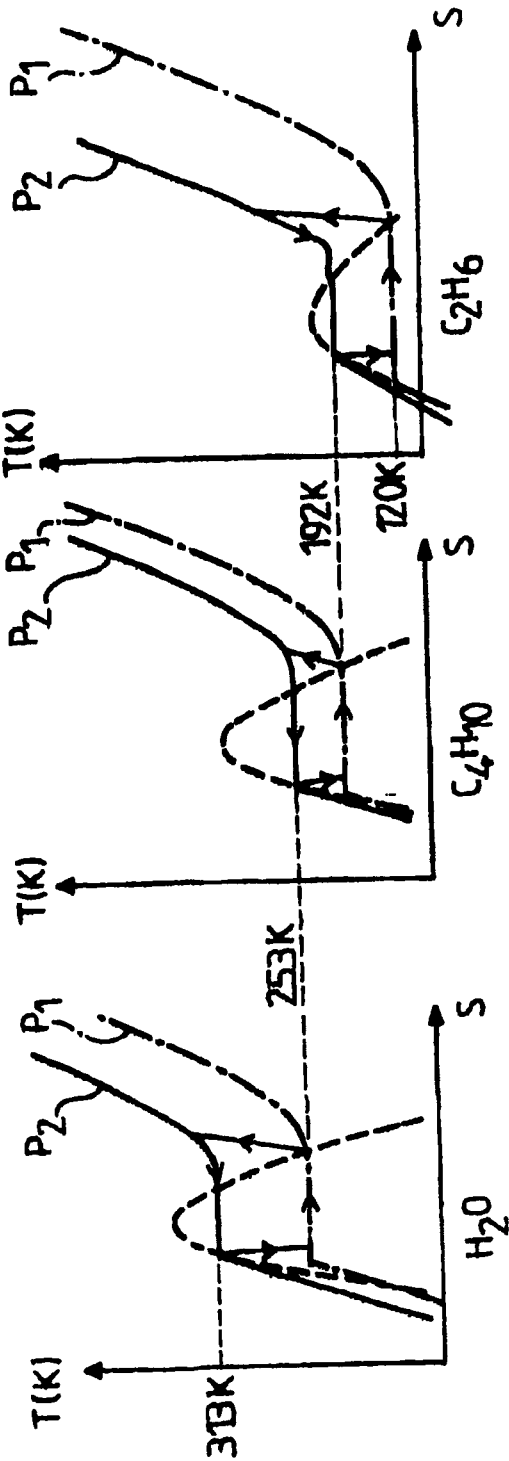


图8

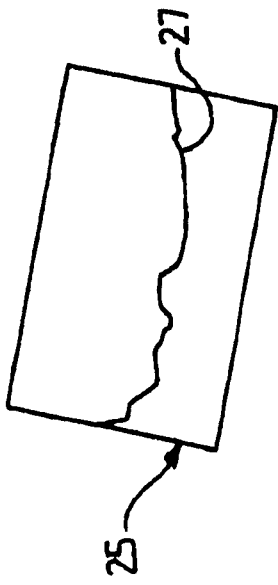


图9

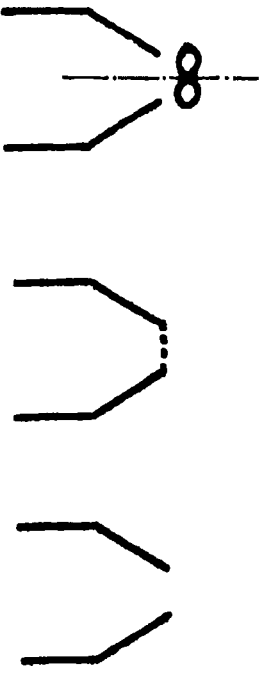


图10

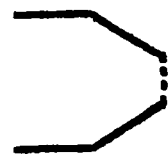


图11

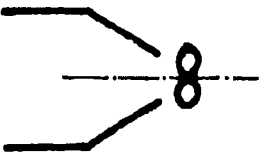


图12