

小型混合工质氮气液化器

郭浩¹, 公茂琼^{1,2}

(1. 中国科学院理化技术研究所 低温与制冷研究中心, 北京 100190;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:小型氮气液化器具有经济性、便携性,可满足偏远地区或野外环境以及科研实验室的小用量液氮供应。以深冷混合工质节流制冷循环为基础构建了一种氮气液化循环,采用遗传算法结合 MATLAB 和 ASPEN HYSYS 对该循环进行优化,并开展了实验验证装置的研制和测试。实验结果表明,该氮气液化器的比功耗为 1.02 kW·h/L,加上 PSA 制氮机,整个设备能耗为 1.77 kW·h/L。同时成功研制了 5~10 L/h 系列微小型氮气液化器,可满足客户对不同液氮量的需求;与现有商用氮气液化器相比,该氮气液化器在比功耗、成本和可靠性等方面具有明显的优势。

关键词:氮气液化器;混合工质;节流制冷机

中图分类号:TB657.8

文献标志码:A

文章编号:1006-7086(2020)03-0234-07

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2020.03.010

Miniature Nitrogen Liquefiers Based on Low-temperature Mixture Refrigerator

GUO Hao¹, GONG Maoqiong^{1,2}

(1. Research center for cryogenics and refrigeration, Technical Institute of Physics and Chemistry Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The miniature nitrogen liquefier can meet the requirements of small amount of liquid nitrogen supply in remote areas, field environment, and scientific research laboratories. A nitrogen liquefaction cycle based on low-temperature mixture refrigerator cycle was built and optimized using the genetic algorithm combined with MATLAB and ASPEN HYSYS. And an experiment device was developed and test. The experimental results show that specific power consumption of the nitrogen liquefier is 1.02 kW·h/L and considering the PSA nitrogen generator, that of the entire device is 1.77 kW·h/L. The series of miniature nitrogen liquefiers can achieve the capacity of 5~10 L/h, and can also be customized according to specific needs. Compared with the commercial nitrogen liquefiers, the liquefiers have obvious advantages of low specific power consumption, low cost and high reliability.

Key words: nitrogen liquefier; mixed-refrigerants; throttle refrigerator

0 引言

液氮是一种较为方便的冷源,具有资源丰富、安全性较好、不易燃易爆等优点,在医疗、食品、电子、冶金、航天、机械制造等领域得到越来越普遍的应用。液氮通常是空气液化分离的最大宗产品、工

业制氧的副产品。液氮在常温下很容易气化,保存困难,需求用量大的场合液氮成本较低,而对于如科研实验室、学校、美容院等液氮用量小的场合,长期直接购买液氮成本较高;在偏远地区或野外等远离常规的液氮供应点,液氮需求难以保障。为替代

收稿日期:2019-11-18

基金项目:国家自然科学基金(51625603)

作者简介:郭浩,助理研究员,主要从事深冷混合工质节流制冷技术及应用、气体液化技术及装置研发、大温跨混合工质热泵及工质热物性等研究。E-mail:hguo@mail.ipc.ac.cn。

引用本文:郭浩,公茂琼. 小型混合工质氮气液化器[J]. 真空与低温, 2020, 26(3): 234-240.

GUO H, GONG M Q. Miniature nitrogen liquefiers based on low-temperature mixture refrigerator[J]. Vacuum and Cryogenics, 2020, 26(3): 234-240.

传统的空气液化分离循环,研制小型、经济、灵活、方便的氮气液化器具有重要的现实意义。

目前小型氮液化器主要以变压吸附、膜分离式纯氮气发生器或钢瓶氮气作为氮气的来源,利用低温制冷机实现氮气液化,液氮产量在 125 L/h 以下,低温制冷机以 Gifford-McMahon (G-M)^[1-3]和斯特林制冷机(Stirling)为主^[4]。对于气体液化,G-M 和斯特林制冷机用最低温度下的制冷量来液化气体的显热和潜热,在显热液化过程中,传热温差越大,不可逆损失越大。为此,Boyarskii 等^[5]提出,以混合工质节流制冷机(MRJT)作为外部冷却循环,可以构建高效、可靠的低温产品液化设备。MRJT 的优势,可在回热热交换器中通过优化混合气体组成与气体液化的温度分布热负荷实现温度匹配^[6-7]。MRJT 在天然气液化领域应用比较广泛,并有许多关于小型天然气液化系统的理论分析^[8-11]和实际装置^[12-15]的报道。

对于混合工质氮气液化器的理论分析^[16-17]也有较多的报道,但对实际设备的报道较少^[18-19]。Venkatarathnam^[16]对单级混合制冷循环、混合制冷剂预冷林德-汉普森循环等几种重要的氮气液化工艺进行了详细的分析。Boyarskii 等^[17]对一种基于混合制冷剂预冷林德-汉普森循环的氮气液化器进行了数值优化分析,优化了液化器运行参数和混合制冷剂组成。为了验证理论结果,Potapov 等^[18]研制了一台小型氮气液化器,由两级活塞压缩机驱动的氮-烃 MRJT 循环和由两级膜压缩机驱动的氮林德-汉普森循环组成。结果表明,在氮气压力为 2.51 MPa 时,氮气液化器的比功率约为 0.72 kW·h/L。Little^[19]设计了一台用单级 MRJT 驱动的办公室液氮发生

器,液氮产量为 0.25 L/h,氮气压力为 0.8 MPa,标称功耗为 640 W^[20]。在参考[19]中,没有关于实际输入功率的报告。按所述名义功率消耗计算,所述液化器的比功率约为 2.56 kW·h/L。该单机混合工质节流制冷液氮机润滑油分离系统复杂、成本高、规格较为单一。Wang 等^[21]搭建了一套 1 L/h 的液氮发生器,该设备首先利用 MRJT 和氮气载冷循环实现处理后的空气液化,然后利用小型空分精馏塔生产液氮,实验测得,整个装置比功耗为 4.59 kW·h/L,该装置的缺点在于出液时间长,能耗较高。

区别于传统斯特林和 G-M 制冷机仅以低温区冷量实现氮气液化,深冷混合工质节流制冷液氮机可实现氮气液化过程中分布温度负荷的完美匹配,提高液化效率,降低运行成本;流程简单,采用成熟的商用制冷产品,设备来源广泛,成本较低;系统可靠性高,维护简便。然而,目前深冷混合工质节流制冷技术在氮气液化方面发展并不完善。因此,针对微小型液氮机的需求及深冷混合工质节流制冷技术的优势,以深冷混合工质节流制冷循环为基础构建了一种氮气液化循环,同时采用遗传算法结合 MATLAB 和 ASPEN HYSYS 对该循环进行优化,并开展了实验验证装置的研制和测试,成功研制出 5~10 L/h 微小型氮气液化器,可满足客户对不同液氮量的需求。

1 氮气液化循环热力学优化

1.1 循环描述

小型氮气液化器制冷系统如图 1 所示,采用带预冷的 MRJT 作为冷源,以采用环保制冷剂的单级蒸汽压缩制冷机作为预冷系统。

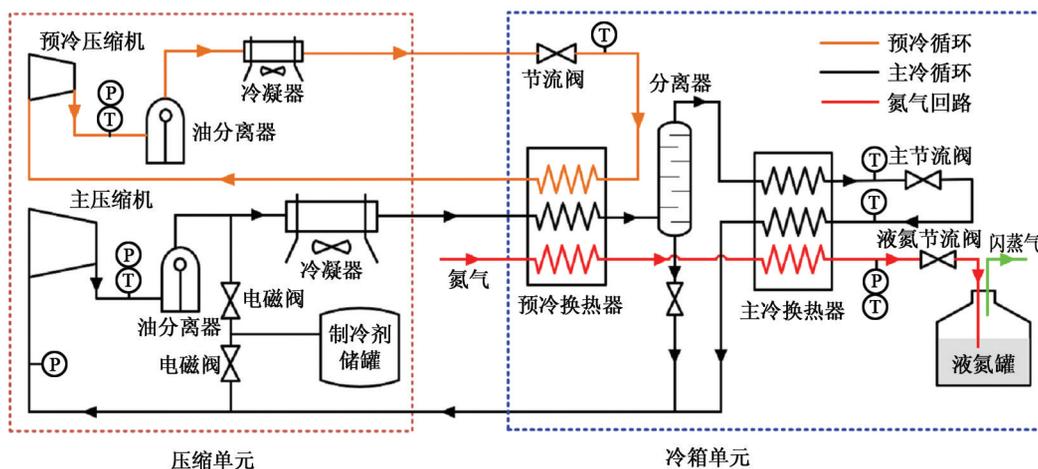


图 1 小型氮气液化器制冷系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of miniature nitrogen liquefier

氮气液化器包括压缩单元和冷箱单元。压缩单元包括两台单级油润滑压缩机以及配套的油分离器和冷凝器(空冷或水冷)。冷箱单元主要由预冷换热器、分离器和主冷换热器组成。预冷换热器为MRJT制冷系统和氮气系统提供-15℃的预冷所需的冷量。经压缩机压缩的混合工质制冷剂通过冷凝器冷却到常温后,再经预冷换热器冷却后进入分离器。分离器的作用是分离出高沸点工质,防止如润滑油类的工质进入低温换热器管道堵塞管路。在主冷换热器中,高压混合制冷剂流和氮气由回流的低温低压混合制冷剂流逐级冷却,通过主冷换热器后进入两相流,然后通过主节流阀节流后变为低压低温的混合制冷剂。氮气经过主冷换热器变为过冷液体,经过液氮节流阀节流后,常压液氮进入杜瓦被储存,闪蒸气(BOG)散放到环境中。

1.2 循环优化

目前工业上成熟的氮气发生器通常采用变压吸附和膜分离技术,压力在0.7~0.8 MPa之间^[22-23],文中小型氮气液化器按照氮气供应压力为0.7 MPa时,液化能力为8 L/h进行设计。假设条件如表1所列。其中propane作为预冷循环的制冷剂。混合制冷剂的组成包括Ne、N₂、CH₄、ethane、propane和i-butane^[24]。

表1 流程设计假定参数

Tab. 1 Assuming parameters of the process design

参数	数值	
氮气进口温度/℃	30	
氮气进口压力/MPa	0.7	
环境温度/℃	30	
空冷后温度/℃	32	
预冷节流后温度/℃	-15	
混合制冷剂预冷后温度/℃	-10	
主冷系统节流前温度/℃	-180	
闪蒸前液氮温度/℃	-180	
压缩机绝热效率/%	58	
空冷器压降/MPa	空气侧	0.005
	制冷剂侧	0.01
	低压侧	0.01
预冷换热器压降/MPa	高压侧	0.02
	氮气侧	0.02
	高压侧	0.04
主冷换热器压降/MPa	低压侧	0.06
	氮气侧	0.04

1.2.1 目标函数

选择比功耗作为循环优化的目标函数 $f(X)$,如式(1)所示:

$$\text{Min}f(X) = w = \frac{W_{\text{precooling}} + W_{\text{main}}}{V_{\text{LN}_2}} \quad (1)$$

式中: w 、 $W_{\text{precooling}}$ 、 W_{main} 和 V_{LN_2} 分别为系统比功耗、预冷压缩机输入功率、主冷压缩机输入功率和氮气标准体积流量。

$$X = (p_{\text{d,precooling}}, p_{\text{s,main}}, p_{\text{d,main}}, n_{\text{i-butane}}, n_{\text{propane}}, n_{\text{ethane}}, n_{\text{methane}}, n_{\text{N}_2}, n_{\text{Ne}}) \quad (2)$$

式中: X 为液化过程的关键参数向量; $p_{\text{d,precooling}}$ 为预冷系统的排气压力,MPa; $p_{\text{s,main}}$ 和 $p_{\text{d,main}}$ 分别为主冷的吸气和排气压力,MPa; $n_{\text{i-butane}}$ 、 n_{propane} 、 n_{ethane} 、 n_{CH_4} 、 n_{N_2} 和 n_{Ne} 分别为主冷混合工质i-butane、propane、ethane、CH₄、N₂和Ne的摩尔分数。

1.2.2 约束条件

为了使氮气液化器稳定、安全地运行,必须满足以下几个条件:

(1)预冷换热器(PRE-HX)和主冷换热器(MAIN-HX)最小窄点温差($\Delta T_{\text{min}}^{\text{PRE-HX}}$ 和 $\Delta T_{\text{min}}^{\text{MAIN-HX}}$)分别满足式(3)和式(4):

$$\Delta T_{\text{min}}^{\text{PRE-HX}} \geq 2 \text{ K} \quad (3)$$

$$\Delta T_{\text{min}}^{\text{MAIN-HX}} \geq 2 \text{ K} \quad (4)$$

(2)压比满足式(5):

$$\frac{p_{\text{d,main}}}{p_{\text{s,main}}} \leq 6 \text{ K} \quad (5)$$

(3)排气温度满足式(6):

$$t_{\text{d,main}} \leq 115 \text{ }^\circ\text{C} \quad (6)$$

1.2.3 惩罚函数的建立

为了满足以上的约束条件,建立了一个基于目标函数和约束条件的惩罚函数 $p(X)$ 作为遗传算法优化的目标函数:

$$p(X) = f(X) + \sigma \left(\sum_j g_j(X) + g_p(X) + g_t(X) \right) \quad (7)$$

$$g_j(X) = \begin{cases} 0, & \Delta T_{\text{min}}^j \geq 2 \\ 2 - \Delta T_{\text{min}}^j, & \Delta T_{\text{min}}^j < 2 \end{cases} \quad j = \text{PRE-HX, MAIN-HX} \quad (8)$$

$$g_p(X) = \begin{cases} 0, & \frac{p_{\text{d,main}}}{p_{\text{s,main}}} > 6 \\ \frac{p_{\text{d,main}}}{p_{\text{s,main}}} - 6, & \frac{p_{\text{d,main}}}{p_{\text{s,main}}} \leq 6 \end{cases} \quad (9)$$

$$g_t(X) = \begin{cases} 0, & t_{\text{d,main}} > 115^\circ\text{C} \\ t_{\text{d,main}} - 115, & t_{\text{d,main}} \leq 115^\circ\text{C} \end{cases} \quad (10)$$

式中: σ 为惩罚函数项系数,取100; $g_j(X)$ 、 $g_p(X)$ 和 $g_t(X)$

(X)分别为不同约束条件组成的惩罚函数项。

利用HYSYS软件进行混合工质氮气液化器的流程分析,采用PR状态方程^[25]进行物性计算,通过MATLAB遗传算法工具箱(GA)调用HYSYS对混合工质氮气液化流程进行优化,图2给出了算法流程图。表2和表3分别给出了遗传算法的相关参数和优化变量的边界条件。

1.2.4 优化结果

预冷和主冷混合工质循环的关键优化参数如表4所列。由表可知,该液化器预冷功率最优为1.18 kW,主压缩机最优功率为3.29 kW。循环最优比功耗为0.56 kW·h/L。优化结果表明,主压气机的设计压比小于6,因此,可以使用常规空调领域的油润滑的制冷压缩机进行混合工质的制冷循环。

表2 遗传算法的相关参数

Tab. 2 Related parameters of GA

参数	数值
种群个数	200
迭代次数	150
交叉概率	0.60
变异概率	0.01

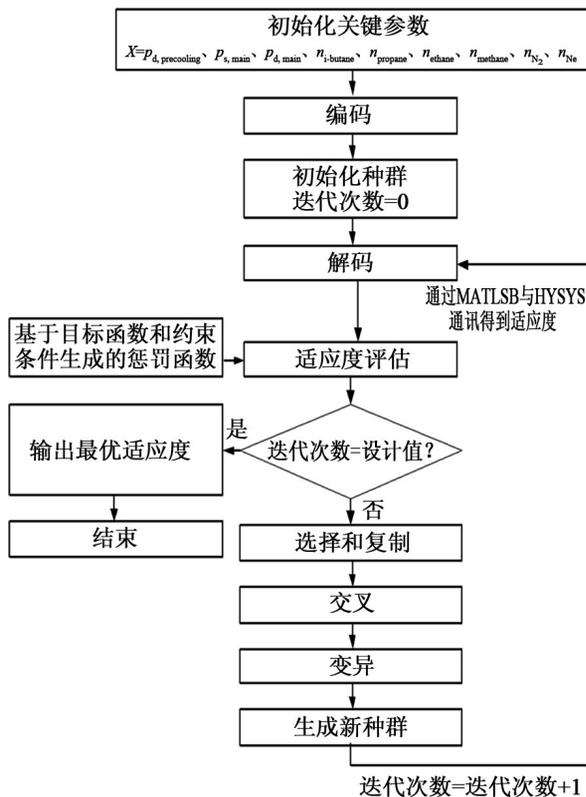


图2 MATLAB与HYSYS通讯的遗传算法流程图

Fig. 2 GA flow chart of MATLAB and HYSYS communication

表3 优化变量的边界条件

Tab. 3 Boundary conditions of optimized variables

变量	下限	上限
$p_{d,precooling}/\text{MPa}$	1.0	2.0
$p_{s,main}/\text{MPa}$	0.1	0.5
$p_{d,main}/\text{MPa}$	1.0	2.0
$n_{i-butane}$	0	1.0
$n_{propane}$	0	1.0
n_{ethane}	0	1.0
n_{CH_4}	0	1.0
n_{N_2}	0	1.0
n_{Ne}	0	1.0

2 氮液化器原理样机研制和性能测试

2.1 制冷系统组成

根据表4中的参数,小型氮气液化器中使用的压缩机、油分离器和空气冷却器均可从商用的制冷和空调设备中选择。表5给出了液化器关键部件的参数。预冷和主冷压缩机均采用Copeland涡旋压缩机,配有美国艾默生电气公司生产的油分离器。空气冷却器采用浙江凯迪有限公司的铝翅片管式换热器。冷箱内的分离器、多股流预冷换热器和主冷回热换热器均由中国科学院理化技术研究所自主设计制造。

表4 预冷和主冷循环关键优化参数

Tab. 4 Key optimization parameters for precooling and main cooling cycles

名称	参数	数值
预冷压缩机	吸气压力/MPa	0.200
	排气压力/MPa	1.450
	排气量/(m ³ /h)	9.250
	功率/kW	1.183
预冷空气冷却器	热负荷/kW	3.200
预冷换热器	传递热导 UA/(kW/K)	0.140
	主冷压缩机	吸气压力/MPa
主冷压缩机	排气压力/MPa	1.800
	排气量/(m ³ /h)	12.600
	功率/kW	3.292
	热负荷/kW	2.380
主冷空气冷却器	热负荷/kW	2.380
主冷换热器	传递热导 UA/(kW/K)	1.800
	混合工质摩尔分数	$n_{i-butane}$
	$n_{propane}$	0.140
	n_{ethane}	0.150
	$n_{methane}$	0.160
	n_{N_2}	0.380
	n_{Ne}	0.050

表5 液化器关键部件参数

Tab. 5 Key component parameters of the liquefier

部件	参数	制造商
预冷压缩机	谷轮压缩机: ZR36KH- TFD-522 额定功率: 2.68 kW	艾默生电气公司
预冷空冷器	铝制翅片管换热器 换热面积: 22 m ² 标称换热量: 6.4 kW 电机功率: 120 W	浙江凯迪制冷设备有限公司
预冷换热器	套管式换热器 换热面积: 0.96 m ²	TIPC
主冷压缩机	谷轮压缩机: ZR72KC- TFD-522 额定功率: 5.20 kW	艾默生电气公司
主冷空冷器	铝制翅片管换热器 换热面积: 22 m ² 标称换热量: 6.4 kW 电机功率: 120 W	浙江凯迪制冷设备有限公司
主冷换热器	套管式换热器 换热面积: 2.96 m ²	TIPC, CAS

2.2 测试设备

测试设备主要包括数据采集和控制系统。图1中标明了该液化器的温度 T 和压力 p 的测量点。压力和温度数据分别由热阻测量模块和模拟输入模块(COM4015和COM4017I, 瑞杰凯自动化技术有限公司)采集, 存储在人机界面(MT6050i, WEINVIEW CO., Ltd)。采用PT100铂电阻温度传感器, 测量精度为 ± 0.1 K, 温区为73~473 K。压力传感器(天津欧佰仪器有限公司0~3 MPa)的精度为 $\pm 0.2\%$ FS。试验过程中氮气由PSA制氮机提供, 液氮质量由天平称重, 天平秤的称重范围为0~120 kg, 精度 ± 20 g。采用台湾泰仕公司研发的TES-3600测量功率, 精度为 $\pm 0.5\%$ FS。采用西门子可编程序控制器(PLC)和人机界面控制液化器安全稳定运行。为保证系统运行过程中排气和吸气压力在压缩机正常运行范围内, 采用PLC逻辑程序控制混合制冷剂排气和吸气电磁阀的开关。氮气由PSA制氮机提供, 纯度为98%~99.9%, 标称压力为0.75 MPa。

2.3 测试结果

2.3.1 降温性能

图3(a)给出了小型混合工质氮气液化器原理样机在冷却过程中不同位置的温度变化曲线, 可以看出, 整个液化器的冷却过程约为70 min, 主冷系

统节流前后的最低温度约为 -184 °C; 排气温度是压缩机长期安全运行的关键参数, 压缩机润滑油在温度超过 120 °C时会碳化, 在整个冷却过程中, 预冷和主压缩机的排气温度都在合适的范围内, 最大排气温度分别为 80 °C和 115 °C。图3(b)为小型混合工质氮气液化器原理样机在冷却过程中主冷系统压缩机的排气和吸气压力曲线。主冷压缩机开机后瞬间达到2.3 MPa, 之后一直在一个安全的压力范围(1.5~2.0 MPa)内运行。图中主冷压缩机排气和吸气压力的急剧变化是由排气阀和吸气阀的开关引起的。

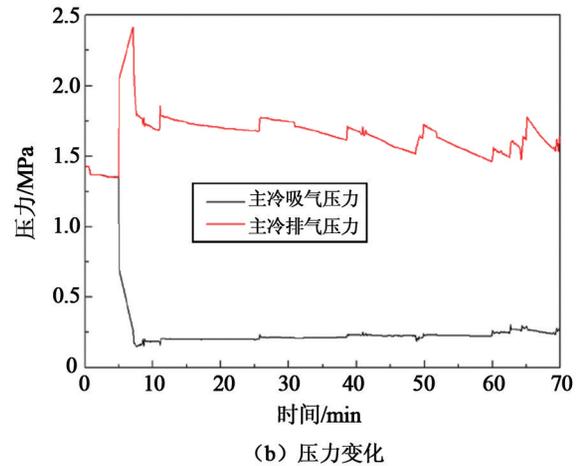
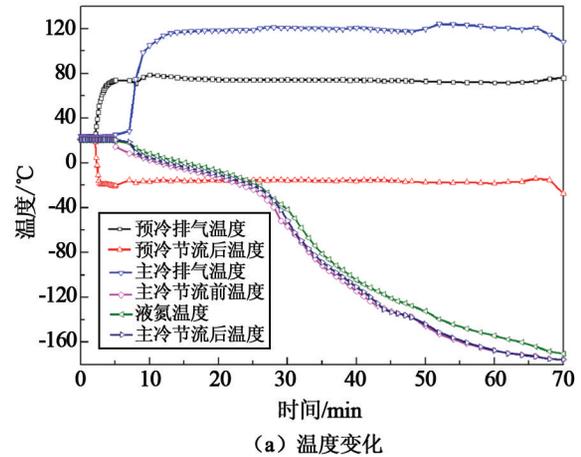


图3 原理样机在冷却过程中不同位置的温度和压力变化曲线

Fig. 3 Temperature and pressure curves at different positions of the prototype in the cooling process

2.3.2 液化性能

当小型氮气液化器空载降温至最低温度后, 将由PSA制取的氮气充入氮气通道, 出液后通过称重法测量节流后常压液氮的质量, 并记录系统功耗。原理

样机在环境温度为 25 ℃、氮气进口压力为 0.7 MPa 时的平均液氮产量为 5.3 L/h, PSA+液化器的总功率为 9.4 kW, 比功耗约为 1.77 kW·h/L。制冷机的

温度和压力变化曲线如图 4 所示, 压缩机排气压力和排气温度分别保持在 2.05 MPa 和 90 ℃左右。主冷系统节流后温度维持在 -175 ℃左右。

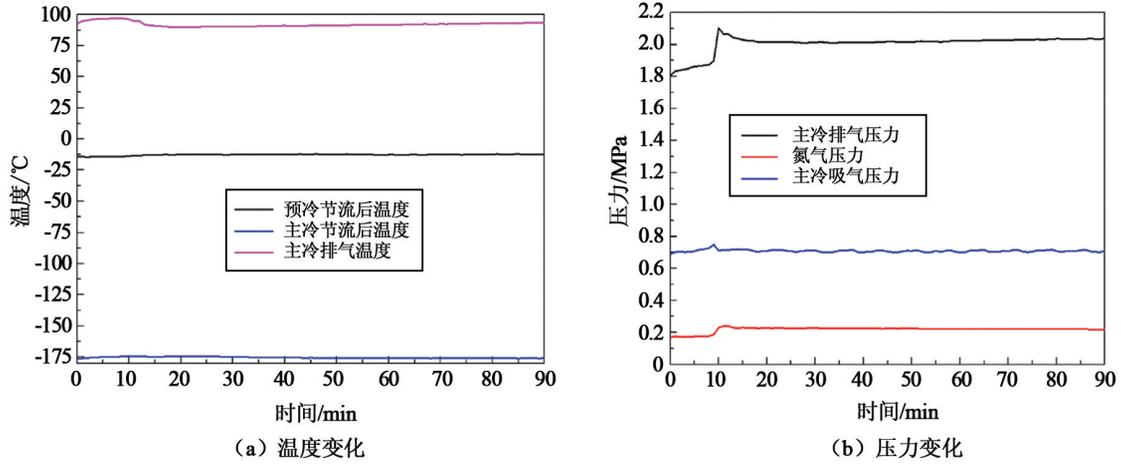


图 4 原理样机在液化过程中不同位置的温度和压力变化曲线

Fig. 4 Temperature and pressure curves at different positions of the prototype in the liquefaction process

3 系列小型混合工质氮气液化器

为满足对不同产量的需求, 研制出系列小型混合工质氮气液化器, 特征参数如表 6 所列。

目前成熟的商业化产品多采用 Stirling/G-M 制冷机+PSA/膜分离制氮机的组合。本文对小型混合

工质氮气液化原理样机与商用微小型氮气液化器的性能进行了对比, 结果如表 7 所列。与现有商用液化器相比, MRJT 系列液化器虽然出液时间略长, 但是比功耗略优于 Stirling 系列, 并且成本较低, 可靠性高, 无需维护。

表 6 小型氮气液化器特征参数

Tab. 6 Characteristic parameters of miniature nitrogen liquefier

型号规格	特征参数		
	循环形式	冷却形式	测试产量/(L/h)
MRJT-1	带预冷的深冷混合工质节流制冷流程	风冷	5.30
MRJT-2	带预冷的深冷混合工质节流制冷流程	风冷	6.75
MRJT-3	带预冷的深冷混合工质节流制冷流程	水冷	10

表 7 小型混合工质液氮装置原理样机与多种商用微小型液氮装置性能对比

Tab. 7 Performance comparison between miniature MRJT nitrogen liquefier prototypes and various commercial nitrogen liquefiers

生产厂家或型号	性能参数				
	制冷和空气分离方法	比功耗/(kW·h/L)	产量/(L/h)	液氮纯度/%	启动时间/h
Stirling Cryogenics, Ltd. ^[4]	Stirling + PSA	2.00*	2.90	98.0	N/A
Stirling Cryogenics, Ltd. ^[4]	Stirling + PSA	1.89*	5.80	98.0	N/A
Stirling Cryogenics, Ltd. ^[4]	Stirling + PSA	2.35*	11.50	99.9	N/A
Imtek Cryogenics, Ltd. ^[1]	G-M + PSA	3.20	5.00	99.0	N/A
Noblegen Cryogenics, Ltd. ^[2]	G-M + PSA	2.40	1.25	N/A	<0.5
Cryomech, Inc. ^[3]	G-M + 膜分离	2.82	1.70	98.0	N/A
MRJT-1	MRJT + PSA	1.77**	5.30	98.0	1.5
MRJT-2	MRJT + PSA	1.91**	6.80	98.0	1.0
MRJT-3	MRJT + PSA	2.10*	10.0	99.9	1.0

备注: 1.* 未计入冷水机能耗; 2.** 风冷型液化器。

4 结论

(1) 优化结果表明,当氮气压力为0.7 MPa时,目标产量为8 L/h,循环最优比功耗为0.56 kW·h/L,其中主压气机的设计压比小于6。因此,可以将常规空调领域用的油润滑制冷的压缩机用于混合工质制冷循环。

(2) 用常规空调领域内的压缩机、换热器等部件搭建了原理样机,测试结果表明,该氮气液化器能够实现5.3 L/h的液氮产量,比功耗为1.02 kW·h/L。加上PSA制氮机,整个设备能耗为1.77 kW·h/L,同时压缩机的运行参数均在合适的范围内。

(3) 研制的5~10 L/h系列微小型氮气液化器,可满足客户对不同液氮量的需求。测试结果表明,与现有商用氮气液化器相比,该氮气液化器在比功耗、成本和可靠性等方面具有明显的优势。

参考文献:

- [1] Cryogenic nitrogen generators[EB/OL]. [2019-01-10]. <http://www.imtekcryogenics.com>.
- [2] Liquid nitrogen generators[EB/OL]. [2019-01-10]. <http://www.cryoindustries.com>.
- [3] Liquid nitrogen plants[EB/OL]. [2019-01-10]. <http://www.cryomech.com>.
- [4] Liquid nitrogen system[EB/OL]. [2019-01-10]. <http://www.stirlingcryogenics.com>.
- [5] BOYARSKII M Y, LUNIN A I, MOGORYCHNYI V I. Characteristics of cryogenic systems operating on mixtures[R]. MINI, Moscow, 1990.
- [6] GONG M Q, LUO E C, WU J F, et al. On the temperature distribution in the counter flow heat exchanger with multicomponent non-azeotropic mixtures[J]. *Cryogenics*, 2002, 42(12): 795-804.
- [7] LEROU P M, VEENSTRA T T, BURGER J F, et al. Optimization of counter flow heat exchanger geometry through minimization of entropy generation[J]. *Cryogenics*, 2005, 45: 659-69.
- [8] GONG M Q, WU J F, LUO E R, et al. Study of the single-stage mixed-gases refrigeration cycle for cooling temperature-distributed heat loads[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2004, 43(1): 31-41.
- [9] REMELJEJ C W, HOADLEY A F A. An exergy analysis of small-scale liquefied natural gas (LNG) liquefaction processes[J]. *Energy*, 2006, 31(12): 2005-2019.
- [10] ARKHAROV A M, ARKHAROV I A. Analysis of existing small-capacity plants for natural-gas liquefaction[J]. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2010, 46(7/8): 397-416.
- [11] CAO W S, LU X S, LIN W S, et al. Parameter comparison of two small-scale natural gas liquefaction processes in skid-mounted packages[J]. *Appl Therm Eng*, 2006, 26: 898-904.
- [12] KOUNTZ K, KRIHA K, LISS W, et al. Development of a small-scale natural gas liquefier[R]. Final Report GTI Project 65943, Gas Technology Institute, 2003.
- [13] NEKSA P, BRENDENG E. Small scale natural gas liquefaction plants[C]//In: *Proceedings of International Congress of Refrigeration*, Beijing, 2007.
- [14] NEKSA P, BRENDENG E, DRESCHER M, et al. Development and analysis of a natural gas reliquefaction plant for small gas carriers[J]. *J Nat Gas Sci Eng*, 2010, 2(2): 143-149.
- [15] GONG M Q, WU J F, SUN Z H, et al. Development and performance test of a small trailer-mounted moveable natural gas liquefier[J]. *Energy Conversion and Management*, 2012, 57: 148-153.
- [16] VENKATARATHNAM G. Cooling and liquefaction of air and its constituents[C]//*Cryogenic Mixed Refrigerant Process*, Springer, 2008: 221-249.
- [17] BOYARSKII M Y, LUNIN A I, POTAPOV G G, et al. Optimization of parameters of installations with recycle of mixtures for manufacture of liquid nitrogen[J]. *Chemical and Petroleum Engineering*, 1993, 29: 623-630.
- [18] POTAPOV G G, BOYARSKII M Y, LADOKHIN S D. Experimental characteristics of the external mixture cycle of a nitrogen liquefier[J]. *Chemical and Petroleum Engineering*, 1995, 31(6): 321-324.
- [19] LITTLE W A. Design and operation of an office liquid nitrogen generator[C]//*Cryoprague*, 2006.
- [20] Elan2 Liquid Nitrogen Generators[EB/OL]. [2019-01-10]. <http://www.elan2.com>.
- [21] WANG H C, GUO H, ZHAO Y X, et al. Development and performance test of a miniature movable mixed refrigerant liquid nitrogen generator[J]. *Cryogenics*, 2018, 96: 1-9.
- [22] SMITH A R, KLOSEK J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes[J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 70: 115-134.
- [23] RICHARD W B. Future directions of membrane gas separation technology[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(6): 1393-1411.
- [24] GONG M Q, LUO E C, WU J F. Principles and applications on mixed-gases Joule-thomson refrigeration at low temperature range[C]//*China Science and Technology Press*, Beijing, 2014: 28-66.
- [25] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. *Ind Eng Chem Fundam*, 1976, 15: 59-64.