

引文: 曹学文, 张兴旺, 张师博, 等. 大型氢气液化工艺流程设计及热力学分析[J]. 油气储运, 2025, 44(4): 394–401.

CAO Xuewen, ZHANG Xingwang, ZHANG Shibo, et al. Design and thermodynamic analysis of large-scale hydrogen liquefaction process[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2025, 44(4): 394–401.

大型氢气液化工艺流程设计及热力学分析

曹学文¹ 张兴旺¹ 张师博² 王鹏深³ 张睿¹ 边江^{1,4}

1. 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院; 2. 成都天府新区华天兴能燃气有限公司; 3. 中海油(天津)管道工程技术有限公司;
4. 长江大学石油工程学院

摘要:【目的】氢气作为一种清洁高效的能源,可以满足未来的能源需求。为提高大型氢液化厂的生产效率、降低能耗成本,构建了一种使用新型混合制冷剂的氢气液化工艺流程。【方法】设计了液氢产量 120 t/d 的大型氢气液化系统,其采用液氮预冷、混合制冷剂为工质的逆布雷顿循环深冷,并通过换热器冷却与膨胀降温相结合的方式共同完成氢气液化。利用 HYSYS 软件对液化工艺流程进行模拟计算与分析,通过敏感性分析与试错法相结合确定液化流程中的关键参数。重点开展了能量分析与焓分析,并通过换热器复合曲线反映液化过程性能。【结果】物质的量分数为 12% 氢气、7% 氖气及 81% 氦气的混合制冷剂的焓效率最高,该工况下氢气液化的比能耗为 6.99 kW·h/kg、性能系数为 0.188 5、焓效率为 33.96%、系统的总焓损失为 2 738.8 kW,其中膨胀机的焓损失占主要部分,且膨胀机的焓效率随着温度的降低而降低。通过换热器复合曲线来约束换热器的最小温差,可使深冷段的换热器焓效率普遍为 90% 以上。敏感性分析结果表明,进料氢气的压力与温度对系统的能耗影响不大。【结论】在氢气液化的深冷阶段,在以氦气为主要成分的混合制冷剂中加入适量的氢气与氖气可以降低系统的能耗,并提高焓效率。新建氢气液化流程的设备投资少、结构紧凑、能耗较低,可为未来氢气液化系统研制提供参考。(图 6,表 2,参 25)

关键词: 氢液化; 焓分析; HYSYS; 混合制冷剂

中图分类号: TK91

文献标识码: A

文章编号: 1000-8241(2025)04-0394-08

DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2025.04.003

Design and thermodynamic analysis of large-scale hydrogen liquefaction process

CAO Xuewen¹, ZHANG Xingwang¹, ZHANG Shibo², WANG Pengshen³, ZHANG Rui¹, BIAN Jiang^{1,4}

1. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum (East China); 2. Chengdu Tianfu New Area Huatian Xingneng Natural Gas Co., Ltd.; 3. CNOOC (Tianjin) Pipeline Engineering Technology Co., Ltd.;
4. School of Petroleum Engineering, Yangtze University

Abstract: [Objective] Hydrogen, as a clean and efficient energy source, has the potential to meet future energy demands. To enhance production efficiency and reduce costs in large-scale hydrogen liquefaction, a new liquefaction process utilizing innovative mixed refrigerants has been developed. [Methods] The process features a large-scale hydrogen liquefaction system designed for a liquid hydrogen output of 120 t/d. This system employs liquid nitrogen pre-cooling and a reversed Brayton cycle for deep cooling, using a mixed refrigerant as the working medium, and achieves hydrogen liquefaction through a combination of heat exchanger cooling and expansion cooling. HYSYS was utilized to simulate and analyze the process flow, with key parameters determined through sensitivity analysis and a trial-and-error method. The focus was laid on energy and exergy analysis, with the performance of the liquefaction process illustrated by the composite curve of the heat exchanger. [Results] The mixed refrigerant composed of 12% hydrogen, 7% neon, and 81% helium exhibited the highest exergy efficiency. Under this condition, the specific energy consumption was 6.99 kW·h/kg the coefficient of performance was 0.1885, and the exergy efficiency reached 33.96%. The total exergy loss of the system was 2,738.8 kW, primarily attributed to the expander, whose exergy efficiency decreased with lower temperatures. The exergy efficiency of the heat exchanger in the deep cooling section could generally exceed 90% by limiting the minimum temperature difference through the composite curve of the heat exchanger. Sensitivity analysis indicated that the pressure and temperature of feed hydrogen had minimal impact on the energy consumption of the system. [Conclusion] During the deep cooling stage of hydrogen liquefaction, energy consumption can

be reduced and exergy efficiency can be improved by adding an appropriate amount of hydrogen and neon to the helium-based mixed refrigerant. The new liquefaction process proposed in this study offers advantages such as low equipment investment, compact structure, and reduced energy consumption, providing a valuable reference for future research on hydrogen liquefaction. (6 Figures, 2 Tables, 25 References)

Key words: hydrogen liquefaction, exergy analysis, HYSYS, mixed refrigerant

随着世界经济与科技的快速发展, 能源的需求量不断增加, 作为主要能源的石油、煤炭的储量却在不断减少。同时, 化石燃料的燃烧会排放大量的温室气体, 亟需一种低排放、低碳的能源^[1]。氢气作为一种清洁、高效的能源, 较大多数传统化石燃料所含热值更高^[2-3]。液氢储存是远距离运输大量氢气的一种经济有效的方法^[4-5], 但液化过程的能源成本较高^[6]。为适应大规模、高效率液化氢气的需求, 需要研发新型氢气液化工艺来降低成本。

氢气液化可分为预压缩、预冷、深冷及膨胀液化 4 个子过程。目前, 大部分在役的氢液化厂均使用液氮来实现预冷^[7], 但研究显示混合制冷剂系统具有更低能耗特性^[8-9]。因此, 以烃类为主要成分的混合制冷剂是目前的研究热点。近年来, 深冷循环选用的混合制冷剂多为以氦气为主要成分的混合物^[10]。Kuz'menko 等^[11]采用液氮作为预冷循环制冷剂、氦气作为深冷段制冷剂, 计算得到比能耗、烟效率分别为 12.7 kW·h/kg、34.6%。孙恒等^[12]提出了一种 LNG 预冷的新型氢液化工艺, 其利用 LNG 冷能预冷, 并通过混合制冷剂布雷顿循环进行深冷, 且深冷段采用四级压缩、三级膨胀, 整个工艺的比能耗、烟效率分别为 5.263 kW·h/kg、58.18%。Belyakov 等^[13]基于氦制冷循环开发了新型液化装置, 其液化流程的热力学效率为 34.6%, 略高于 Ingolstadt 工厂的效率^[14]。

针对大型氢气液化装置的高能耗成本问题, 设计

了一种液氢产量为 120 t/d 的混合制冷剂逆布雷顿循环深冷系统。借助 HYSYS 软件构建液化流程, 针对新设计的系统开展了比能耗与烟损失的模拟计算, 以期降低氢液化装置的单位能耗、提升系统产能及效率提供参考。

1 计算模型

1.1 新型氢气液化工艺流程

新型氢液化工艺以液氮作为预冷剂, 并在逆布雷顿循环的基础上展开最优混合制冷剂组合研究。为避免出现闪蒸现象同时提高液化率与系统效率, 末级膨胀过程使用液体膨胀机来完成最后的膨胀作业。该氢液化系统的工艺流程(图 1, 其中 H0~H10 为氢气物流, N1、N2 为氮气物流)由氢气液化、液氮预冷、混合制冷剂深冷 3 部分组成。在氢气液化过程中, 进料氢气以 2.1 MPa 的压力进入氮气预冷换热器(X1)预冷, 将氢气冷却至-195℃左右, 预冷后的氢气进入正仲氢转化反应器(O1)完成第 1 次转化; 之后进入第 3 套、第 4 套多流换热器(X3、X4)冷却至-222.4℃, 并再次进入正仲氢转化反应器(O2)完成第 2 次转化; 随后进入第 5 套、第 6 套多流换热器(X5、X6)继续冷却, 此时氢气温度降至-245℃, 气态氢已经转化为液态氢; 冷却后的液氢进入正仲氢转化反应器(O3)完成最后一次转化, 转化后的液氢进入第 7 套多流换热

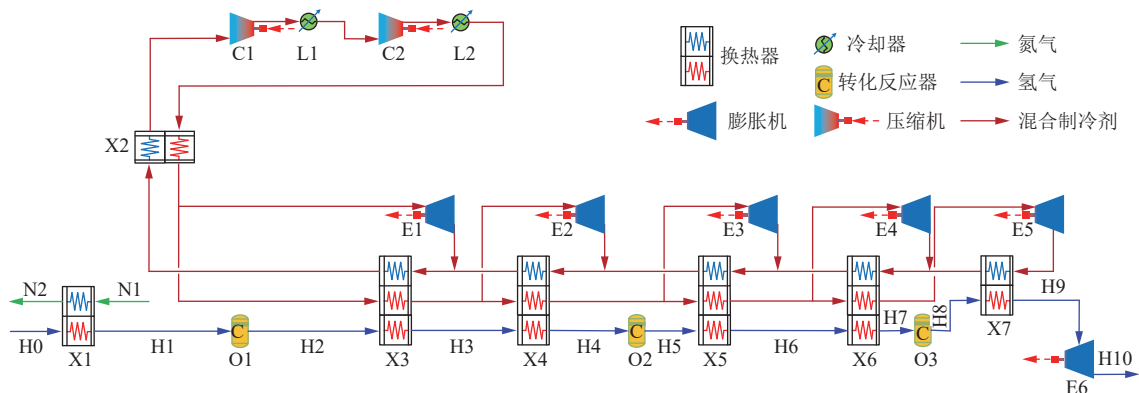


图 1 新型氢液化系统的工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram of the new hydrogen liquefaction system

器(X7)完成最后一次冷却,液氢被深冷至 $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$,并利用液体膨胀机(E6)完成膨胀以降压储存。进料氢气的压力、温度分别为 2.1 MPa 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,质量流量为 120 t/d ,正氢含量为 75% ,仲氢含量为 25% ;最终进入储罐储存的液氢压力为 110 kPa ,液氢组分为 3.7% 的正氢与 96.3% 的仲氢。

该氢气液化系统深冷阶段混合制冷剂组分为氦气、氢气、氮气,其物质的量分数分别为 81% 、 12% 、 7% 。常温下,压力为 110 kPa 的混合制冷剂经过两级压缩冷却将压力提升至 440 kPa 。混合制冷剂的来流会被回流在换热器内进行预冷,回流的冷量主要来自于膨胀机的膨胀降温,而混合制冷剂的冷量主要用于氢气液化。

1.2 过程模型

采用 HYSYS 软件模拟氢液化过程,PR(Peng-Robinson)方程的温度与压力应用范围广,二元相互作用参数数据库完备,计算简单快速,因此在正仲氢转化过程及预测各物流热力学特性中采用其作为状态方程^[15]。状态方程对于受体积流量影响的局部过程分析与操作单元的尺寸设计有影响^[16],在此忽略设备尺寸,因此状态方程的选择不会对整个过程的分析产生影响。此外,为了方便模拟,对流程分析做如下假设:①冷却器、多流换热器的压降均为 0 ;②氢气中的杂质在液化之前已被除去;③流程中压缩机的绝热效率为 75% 、膨胀机的等熵效率为 75% ;④整个过程是稳态的,可忽略动能与势能的影响;⑤流程中各压缩机按等压比设置;⑥多流换热器内的最小换热温差不小于 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

氢通常是正氢与仲氢的平衡混合物,在室温热平衡状态下,氢的组成中正氢、仲氢的含量分别约占 75% 、 25% ^[17]。然而,在 $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下,仲氢含量约为 100% 。正氢逐渐转化为仲氢达到平衡的过程可释放热量约 670 kJ/kg ,该值大于氢气的蒸发潜热 452 kJ/kg ,这将导致已生成的液氢再次气化,并不加催化剂的情况下,这种转化热可以在 10 d 内使得 50% 的液氢蒸发^[4]。因此,有必要在此过程中加入正仲氢转化器,并使用催化剂来提高转化率。正仲氢之间的转化率仅与温度有关^[18]:

$$V = x_0 + x_1 T + x_2 T^2 \quad (1)$$

式中: V 为转化率; x_0 、 x_1 、 x_2 均为转化系数; T 为氢气温度, K。

1.3 热力学模型

1.3.1 能量分析模型

比能耗(Specific Energy Consumption, SEC)为氢气液化过程中总净功率消耗 P_n 与液氢产品的质量 m_L 之比 $S^{[19]}$,其计算式为:

$$S = \frac{P_n}{m_L} = \frac{P_c - P_e}{m_L} \quad (2)$$

式中: P_c 为压缩机总功耗, kW; P_e 为膨胀机总输出功率, kW。

性能系数(Coefficient of Performance, COP)是制冷循环或热泵性能分析的评价标准,为制冷剂的制冷量与总净功率消耗之比 $Q^{[20]}$,其计算式为:

$$Q = \frac{m_L(h_F - h_L)}{P_n} \quad (3)$$

式中: h_F 为进口氢气的质量焓, kJ/kg; h_L 为出口液氢的质量焓, kJ/kg。

1.3.2 焓分析模型

物质流的物理焓为物质流与环境达到物理平衡状态时可作出的最大有用功。焓分析结合了热力学第一定律与热力学第二定律,是分析能源利用情况的有效方式。焓可分为物理焓、动力学焓、势能焓、化学焓,动力学焓与势能焓通常可忽略;同时,因无化学物质从循环偏离到环境中,故化学焓为 $0^{[21]}$ 。因此,以下分析中仅考虑物理焓。经过简化后,焓损失的计算式为:

$$\mu = h - h_0 - T_0(s - s_0) \quad (4)$$

式中: μ 为焓损失, kJ/kg; h 为质量焓, kJ/kg; s 为质量熵, kJ/(kg $\cdot^{\circ}\text{C}$); T_0 为环境温度(取 298.15 K), K; h_0 为环境温度 298.15 K 、压力 101.3 kPa 时的质量焓, kJ/kg; s_0 为环境温度 298.15 K 、压力 101.3 kPa 时的质量熵, kJ/(kg $\cdot^{\circ}\text{C}$)。

整个制冷循环的焓效率 η 为:

$$\eta = \frac{m_L[h_L - h_0 - T_0(s_L - s_0)]}{P_n} \quad (5)$$

式中: s_L 为最终液氢产品的质量熵, kJ/(kg $\cdot^{\circ}\text{C}$)。

焓破坏率 r_k 为各设备总焓损失与系统总焓损失之比,即:

$$r_k = \frac{\mu_{\text{equipment}}}{\mu_{\text{system}}} \quad (6)$$

式中: $\mu_{\text{equipment}}$ 、 μ_{system} 分别为氢气液化流程中设备、系统的总焓损失, kW。

2 结果与分析

采用 HYSYS 软件对该大型氢液化流程工艺进行建模, 反复调试关键参数(主要调节制冷剂流量), 使每一级换热器的对数平均温差 LMTD(Log Mean Temperature Difference)尽可能接近最小换热温差。

原料氢的进料压力为 2.1 MPa, 假设整个过程中氢气流经各个多流换热器的压降为 0。随着物料氢温度的降低, 氢的质量焓逐级增加, 但在最后流经液体膨胀机膨胀降压的过程中, 温度降低、质量焓减少。

正仲氢转化反应是一个放热反应, 其对下一步的换热过程会产生较大的影响。在每一特定温度下都对应一个最大的仲氢比例, 在模拟时要严格按照正仲氢随温度的转化曲线设置转化反应器出口物料氢中的仲氢比例。按照工艺相关要求, 产出的液氢需满足仲氢比例大于 95%才可进入储罐储存。利用式(1), 计算得到当前液化流程中正氢向仲氢转化的比例(表 1)。

根据上述模拟结果, 利用式(2)、式(3)及式(5), 计算得到该液化系统的关键性能参数如下: 比能耗仅为 6.99 kW·h/kg, 性能系数为 0.188 5, 压缩机功耗为

表 1 液化工艺流程中不同阶段正氢向仲氢转化的比例表
Table 1 Orthohydrogen-parahydrogen conversion ratios in different stages of the liquefaction process

物流	正氢比例	仲氢比例
H0	75.0%	25.0%
H3	52.3%	47.7%
H6	27.8%	72.2%
H8	3.7%	96.3%

37 246.4 kW, 膨胀机回收功率为 2 280.3 kW, 焓效率为 33.96%。可见, 与常用的大型氢气液化装置(比能耗均大于 10 kW·h/kg), 新建系统的比能耗已处于一个较低的水平, 且性能系数也较高。

2.1 换热器复合曲线

换热器复合曲线可表示换热器内冷热流体温度随热流的变化, 并通过最小换热温差或 LMTD 表现换热效率。从热力学角度看, 换热器的 LMTD 越小, 换热效率越高, 但换热器的尺寸会越大, 目前换热器的最小换热温差一般为 1~2 °C。因此, 新设计的工艺系统要求换热器的最小温差不小于 1 °C。

根据上述建模结果, 计算得到换热器 X2~X7 的冷热复合曲线与换热温差曲线(图 2), 并列出了多流

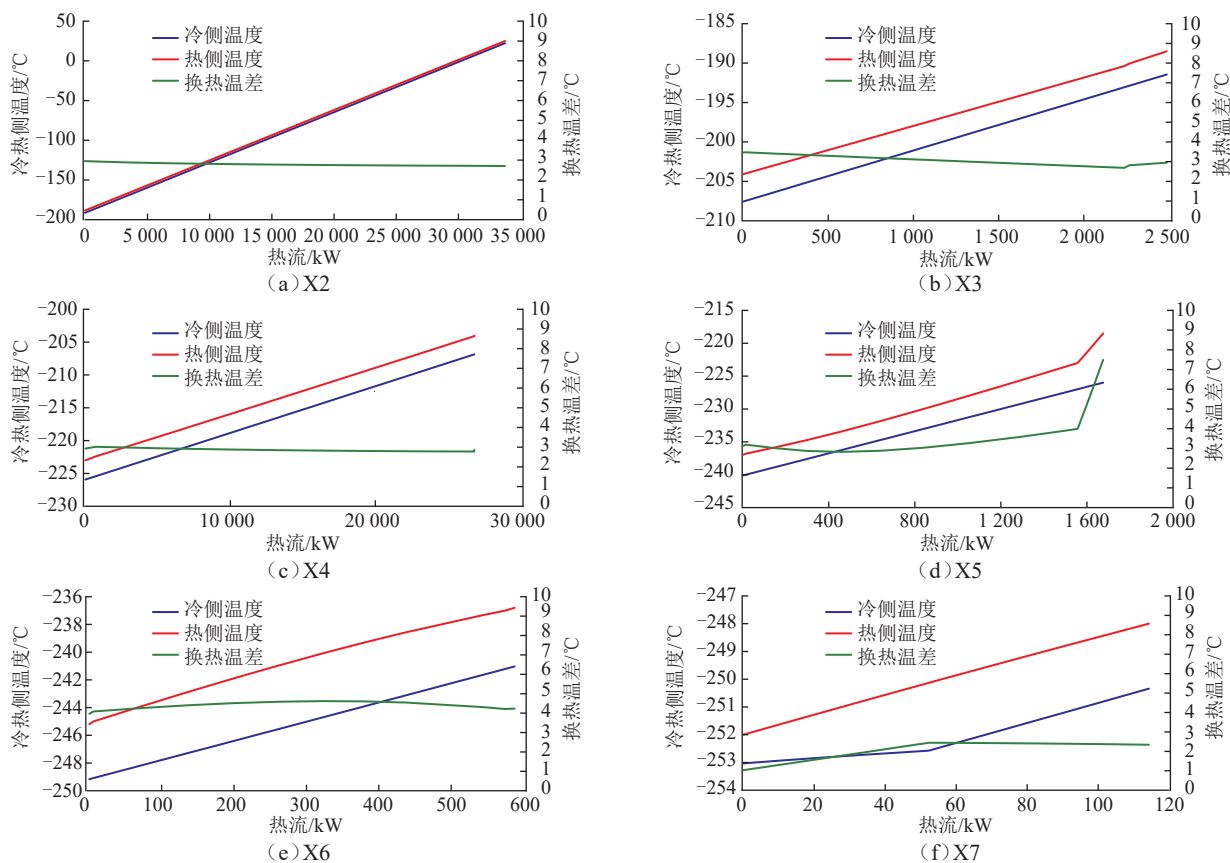


图 2 液化工艺流程中换热器 X2~X7 的冷热复合曲线与换热温差曲线

Fig. 2 Composite curves and heat exchange temperature difference curves of heat exchangers X2~X7 in the liquefaction process

换热器的重要参数(表 2)。根据图 2 可以看出,深冷阶段的大部分换热器换热温差均大于 1℃,且处于 1~5℃ 之间。在 X5 末端处出现了温差突增现象,这是由于物料 H4 经过了正仲氢转化反应器,在转化过程中温度升高;然而混合制冷剂的温度并未改变,与升高温度后的物料氢一起进入 X5 后使得热流总体温度突增。X7 中的冷侧温度存在一个转折点,这是由于在最后一级制冷剂膨胀过程中,氦组分发生液化后返回 X7 中进行制冷,在温度升高的过程中发生气化吸收了大量热量。UA 值(即换热器的表面积与传热系数的乘积)是传热系数与换热面积的表征,当热负荷保持不变时,LMTD 越小则 UA 值越大,表示需要更高的传热系数与更大的换热面积。各制冷剂与物料氢的传热系数基本相同,因此可近似使用 UA 值表示换热器尺寸(表 2),可见换热器 X2 的尺寸最大。

表 2 液化工艺流程中换热器 X1~X7 的参数表
Table 2 Parameters of heat exchangers X1~X7 in the liquefaction process

换热器	最小温差/℃	对数平均温差/℃	UA 值/(kW·℃ ⁻¹)
X1	1.013	20.373	21.92
X2	2.704	2.782	299 5.78
X3	2.686	3.039	184.90
X4	2.778	2.864	238.53
X5	2.825	3.254	127.39
X6	3.963	4.435	39.50
X7	1.032	1.977	18.35

2.2 焓分析

能量分析方法无法反映制冷系统各设备产生不可逆损失的程度,也体现不出各过程在能量利用方面的不合理性,掩盖了制冷系统的缺点。要评价制冷系统的性能,更科学的方法是综合分析能量的数量(即热力学第一定律)与能量的质量(即焓分析)。能效与焓效率的结合可以更真实地反映不同制冷系统的热力学完善程度。

为确定液化过程中发生焓破坏的主要位置,对液化系统中的每个关键设备进行了焓分析。不仅讨论了整个系统的焓损失与焓效率,还结合液化系统中主要部件的焓损失与焓效率,得到了各环节的能量利用情况,并指出了应当重点改进的设备。为了更直观地对比液化过程中各设备焓损失之间的差异,绘制了各设备的焓损失数值图(图 3)。可见,氢气液化系统总焓损失为 27 387.8 kW,其中膨胀机、压缩机、冷却器、换

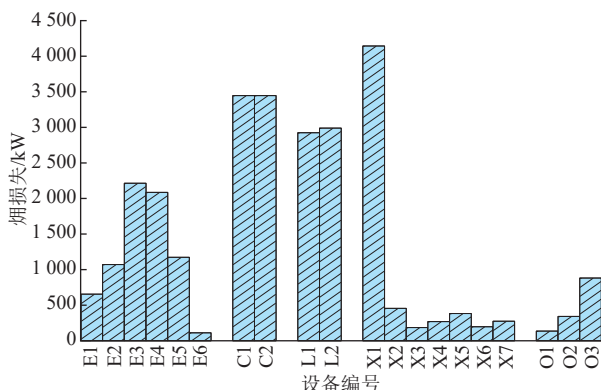


图 3 液化工艺流程中各设备的焓损失数值图
Fig. 3 Histogram of exergy loss values by equipment in the liquefaction process

热器、正仲氢转化反应器的焓损失分别为 7 312.2 kW、6 893.3 kW、5 913.2 kW、5 909.6 kW、1 359.5 kW。

由此可知,膨胀机的焓损失最大,说明在膨胀阶段存在大量的不可逆过程。其中,制冷剂流量最大的膨胀机 E3、E4 是焓损失的主要来源,说明随着制冷剂流量的增加,虽然换热器内冷热流体的换热温差降低,但膨胀机的焓损失增加。同时,制冷剂的冷量均由膨胀机膨胀制冷获得,其对压力极为敏感。膨胀段压降越大,造成的温降幅度就会越大,制冷剂获得的冷量就越多,冷却相同的物料所需流量越小。但改变压降会影响压缩机的进功耗,当膨胀段的压降增大时,压缩段消耗的功也会增加。深冷段制冷剂的压缩过程由 1 台两级压缩机完成,每一级出口都设置 1 台水冷器对制冷剂进行冷却,冷却至室温后再进入下一级压缩。此段工艺设置的压缩机总压比为 4,每一级的压比为 2,可将制冷剂压力从 110 kPa 提升至 440 kPa。多级压缩工艺使得每一级压缩机的压比不会过大,在一定程度上降低了焓损失。此外,压缩机的功耗也与制冷剂流量有关,在深冷段需要调整制冷剂膨胀回流的流量使换热器内冷热流体的 LMTD 更接近最小换热温差,在物料氢的流量稳定不变时,制冷剂流量越大,所能提供的冷量越多,同时压缩阶段压缩机的功耗也越大。因此,该工艺的特点是将焓损失从换热器转移到压缩机与膨胀机中。

通过对系统及各主要设备的焓效率进行分析得到了每台设备的能源利用效率(图 4)。膨胀机的焓效率随着温度的降低而降低(液体膨胀机 E6 除外),其中膨胀机 E5 的焓效率最低,原因是在较低的温度下,膨胀机在膨胀过程中可以更多地释放其内部能量,转化为机械能。这样其在恒定的传热速率下熵产更高^[22]。

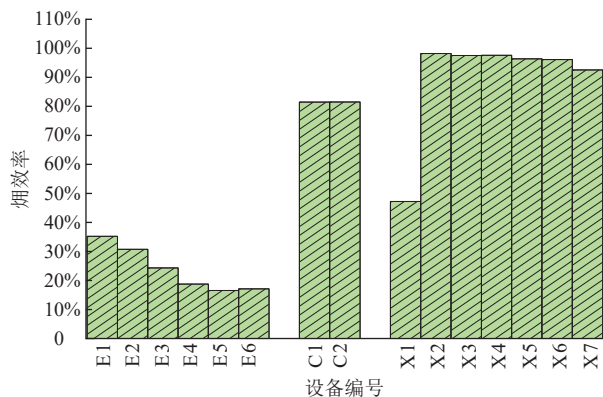


图4 液化工艺流程中各设备的烟效率图

Fig. 4 Histogram of exergy efficiency by equipment in the liquefaction process

由于深冷段中所有膨胀机的烟效率均低于 50%，膨胀机的性能远远落后于理想状态，因此还有很大的改进潜力。但深冷段的换热器烟效率很高，均普遍在 90% 以上，这说明在深冷段采用逆布雷顿循环工艺后，膨胀机提供的冷量已得到充分利用，这与在 HYSYS 模拟中使冷热流体 LMTD 尽可能减小至接近最小温差有关。

通过以上分析可见，若要提高液化系统的性能，需重点改善膨胀机的工况，如可以通过改进膨胀机的结构与绝热效率来减少膨胀机的烟破坏，从而降低膨胀过程的不可逆性。

2.3 敏感性分析

系统优化以比能耗为目标函数，能耗主要发生在深冷阶段，因此该阶段的混合制冷剂对整个系统的热力学参数有着重大的影响。对混合制冷剂组分中的氢气、氦气、氮气的含量进行了敏感性分析，对比混合制冷剂组分对系统比能耗的影响(图 5)。可见，随着氢气、氦气占比增大，氢气液化系统比能耗逐渐增大。但随着氮气占比增大，该系统比能耗逐渐减小。然而，考

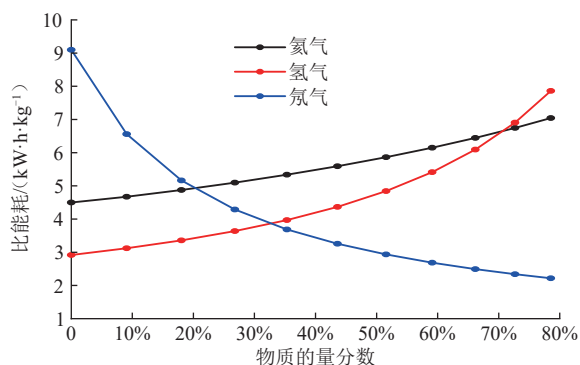
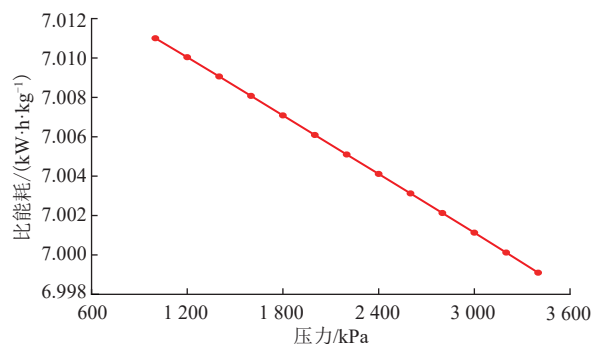


图5 混合制冷剂物质的量分数对液化工艺流程比能耗的影响曲线

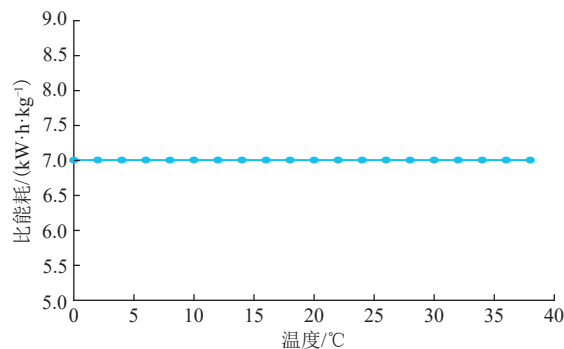
Fig. 5 Influence curves of mixed refrigerant composition on specific energy consumption in the liquefaction process

虑到氦气可改善系统的传热特性^[23]，氮气可改善系统的压缩特性^[24]，采用试错法不断对混合制冷剂的组分进行调试。最终，确定效果最佳的混合制冷剂的物质的量分数为 12% 氢气、7% 氦气、81% 氮气。

进料氢气的参数设置主要参考 Bracha 等^[14]的系统参数，并未对其进行优化分析。氢气质量流量的增加会使比能耗增大，其温度、压力等参数的变化也会对整个系统的比能耗产生影响(图 6)。可见，进料氢气压力增大，系统的比能耗降低。但整体影响幅度不大，而进料氢气的温度变化对系统的比能耗几乎没有影响^[25]。



(a) 进料氢气压力



(b) 进料氢气温度

图6 进料氢气压力、温度对液化工艺流程比能耗的影响曲线

Fig. 6 Influence curves of feed hydrogen pressure and temperature on specific energy consumption in the liquefaction process

3 结论

基于液氮预冷与混合制冷剂深冷技术，构建了一种液氢产量为 120 t/d 的大型氢液化工艺流程，利用 HYSYS 软件分析了混合制冷剂组分对液化系统性能的影响，得到以下结论：

1) 采用物质的量分数为 12% 氢气、81% 氮气、7% 氦气的混合制冷剂制冷的换热效果最好，该系统的比能耗为 6.99 kW·h/kg、性能系数为 0.188 5、烟效率

为33.96%、系统的总焓损失为2 738.8 kW。

2)富含氢气的混合物换热性能好,但压缩性能差,因此效果较好的混合制冷剂中应含有少量氢气与氦气,但以氢气为主导。

3)该工艺焓损失最大的部分发生在膨胀机,且膨胀机的焓效率随着温度的降低而降低。研发新型的两相膨胀机可进一步改善氢气液化中能耗较高的问题,而利用跨音速氢喷射器两相膨胀制冷技术在降低能耗的同时,也可以提升氢气的液化率。

4)该工艺焓效率最高的部分为深冷段的换热器,其原因是这些换热器内冷热流之间的最小换热温差更小。后续需要考虑换热器换热效率与换热面积的经济性分析。

5)将以烃类为主要成分的混合制冷剂作为氢气液化预冷环节的工质是目前的研究热点,该类介质在天然气液化方面应用广泛。同时,将氢气液化系统与可再生能源相结合可进一步降低系统能耗。然而,上述技术尚未成熟,后续可开展相关研究。

参考文献:

- [1] YUKSEL Y E, OZTURK M, DINCER I. Analysis and assessment of a novel hydrogen liquefaction process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(16): 11429–11438. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2017.03.064](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.064).
- [2] OSMAN A I, MEHTA N, ELGARAHY A M, HEFNY M, AL-HINAI A, AL-MUHTASEB A H, et al. Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20(1): 153–188. DOI: [10.1007/s10311-021-01322-8](https://doi.org/10.1007/s10311-021-01322-8).
- [3] DINCER I. Green methods for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(2): 1954–1971. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2011.03.173](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173).
- [4] YIN L, JU Y L. Review on the design and optimization of hydrogen liquefaction processes[J]. *Frontiers in Energy*, 2020, 14(3): 530–544. DOI: [10.1007/s11708-019-0657-4](https://doi.org/10.1007/s11708-019-0657-4).
- [5] 邵艳波, 宋义伟, 张志贵, 程然, 南子龙, 李浩, 等. 氢气低温液化与储运技术进展[J]. *低温与超导*, 2023, 51(6): 55–61. DOI: [10.16711/j.1001-7100.2023.06.009](https://doi.org/10.16711/j.1001-7100.2023.06.009).
- SHAO Y B, SONG Y W, ZHANG Z G, CHENG R, NAN Z L, LI H, et al. Research progress on liquefaction storage and transportation technologies of hydrogen[J]. *Cryogenics and Superconductivity*, 2023, 51(6): 55–61.
- [6] 曹学文, 杨健, 边江, 刘杨, 郭丹, 李琦瑰. 新型双压 Linde-Hampson 氢液化工艺设计与分析[J]. *化工进展*, 2021, 40(12): 6663–6669. DOI: [10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0060](https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0060).
- CAO X W, YANG J, BIAN J, LIU Y, GUO D, LI Q G. Design and analysis of a new type of dual-pressure Linde-Hampson hydrogen liquefaction process[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(12): 6663–6669.
- [7] BIAN J, YANG J, LI Y X, CHEN Z Q, LIANG F C, CAO X W. Thermodynamic and economic analysis of a novel hydrogen liquefaction process with LNG precooling and dual-pressure Brayton cycle[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 250: 114904. DOI: [10.1016/j.enconman.2021.114904](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114904).
- [8] KRASAE-IN S, STANG J H, NEKSA P. Simulation on a proposed large-scale liquid hydrogen plant using a multi-component refrigerant refrigeration system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(22): 12531–12544. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2010.08.062](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.062).
- [9] 张振扬, 妙丛, 王峰, 兰玉岐, 安刚, 杨申音. 规模化氢液化装置现状及未来技术路线分析[J]. *化工进展*, 2022, 41(12): 6261–6274. DOI: [10.16085/j.issn.1000-6613.2022-0279](https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2022-0279).
- ZHANG Z Y, MIAO C, WANG F, LAN Y Q, AN G, YANG S Y. Analysis of present status and future technical route on large-scale hydrogen liquefaction plant[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(12): 6261–6274.
- [10] ANSARINASAB H, MEHRPOOYA M, SADEGHZADEH M. An exergy-based investigation on hydrogen liquefaction plant-exergy, exergoeconomic, and exergoenvironmental analyses[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 210: 530–541. DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.11.090](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.090).
- [11] KUZ'MENKO I F, MORKOVKIN I M, GUROV E I. Concept of building medium-capacity hydrogen liquefiers with helium refrigeration cycle[J]. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2004, 40(1): 94–98. DOI: [10.1023/B:CAPE.0000024144.92081.aa](https://doi.org/10.1023/B:CAPE.0000024144.92081.aa).
- [12] 孙恒, 徐嘉明, 王超, 耿金亮, 荣广新, 杨大聪, 等. LNG 预冷的新型氢液化工艺设计与优化[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(6): 134–141, 149. DOI: [10.12434/j.issn.2097-2547.20230023](https://doi.org/10.12434/j.issn.2097-2547.20230023).
- SUN H, XU J M, WANG C, GENG J L, RONG G X, YANG D C, et al. Design and optimization of novel hydrogen liquefaction process with LNG pre-cooling[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(6): 134–141, 149.

- [13] BELYAKOV V V, KRAKOVSKII B D, POPOV O M, STEP G K, UDUT V N. Low-capacity hydrogen liquefier with a helium cycle[J]. Chemical and Petroleum Engineering, 2002, 38(3): 150–153. DOI: [10.1023/A:1019692103797](https://doi.org/10.1023/A:1019692103797).
- [14] BRACHA M, LORENZ G, PATZELT A, WANNER M. Large-scale hydrogen liquefaction in Germany[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1994, 19(1): 53–59. DOI: [10.1016/0360-3199\(94\)90177-5](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)90177-5).
- [15] ASADNIA M, MEHRPOOYA M. A novel hydrogen liquefaction process configuration with combined mixed refrigerant systems[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(23): 15564–15585. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2017.04.260](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.260).
- [16] VALENTI G, MACCHI E, BRIOSCHI S. The influence of the thermodynamic model of equilibrium-hydrogen on the simulation of its liquefaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(14): 10779–10788. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2012.04.050](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.050).
- [17] AASADNIA M, MEHRPOOYA M. Large-scale liquid hydrogen production methods and approaches: a review[J]. Applied Energy, 2018, 212: 57–83. DOI: [10.1016/j.apenergy.2017.12.033](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.12.033).
- [18] AASADNIA M, MEHRPOOYA M. Conceptual design and analysis of a novel process for hydrogen liquefaction assisted by absorption precooling system[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 205: 565–588. DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.09.001](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.001).
- [19] TAN H B, SHAN S Y, NIE Y, ZHAO Q X. A new boil-off gas re-liquefaction system for LNG carriers based on dual mixed refrigerant cycle[J]. Cryogenics, 2018, 92: 84–92. DOI: [10.1016/j.cryogenics.2018.04.009](https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2018.04.009).
- [20] GHARAGHEIZI F, MEHRPOOYA M. Prediction of standard chemical exergy by a three descriptors QSPR model[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(9): 2453–2460. DOI: [10.1016/j.enconman.2007.04.005](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.04.005).
- [21] KOTAS T J. The exergy method of thermal plant analysis[M]. London: Paragon Publishing, 2012: 540–544.
- [22] QUACK H, HABERSTROH C, SEEMANN I, KLAUS M. Nelium, a refrigerant with high potential for the temperature range between 27 and 70 K[J]. Physics Procedia, 2015, 67: 176–182. DOI: [10.1016/j.phpro.2015.06.031](https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.06.031).
- [23] STAATS W L. Analysis of a supercritical hydrogen liquefaction cycle[D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2008.
- [24] SADAGHIANI M S, MEHRPOOYA M. Introducing and energy analysis of a novel cryogenic hydrogen liquefaction process configuration[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(9): 6033–6050. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2017.01.136](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.136).
- [25] 林文胜, 刘洪茹, 许婧煊. 液氢和液态有机氢载体的氢运输链能效及碳排放[J]. 天然气工业, 2023, 43(2): 131–138. DOI: [10.3787/j.issn.1000-0976.2023.02.013](https://doi.org/10.3787/j.issn.1000-0976.2023.02.013).
- LIN W S, LIU H R, XU J X. Energy efficiency and carbon emission of hydrogen transportation chain in the mode of liquid hydrogen and liquid organic hydrogen carrier[J]. Natural Gas Industry, 2023, 43(2): 131–138.

(编辑: 祁梦瑶)

基金项目:国家自然科学基金资助项目“基于超声速膨胀的重烃结晶促进天然气凝结液化机理”, 52104071; 国家自然科学基金资助项目“基于超声速膨胀的天然气的非均质凝结机理”, 52074341; 中国博士后科学基金资助项目“基于超声速膨胀的氢气非均质凝结液化机理研究”, 2022M723497。

作者简介:曹学文, 男, 1966 年生, 教授, 博士生导师, 2006 年博士毕业于西安交通大学动力工程及工程热物理专业, 现主要从事油气水多相流理论及应用、天然气及氢气液化、海底管道完整性管理等方面的研究工作。地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号, 266580。电话: 15053208836。Email: caoxw2004@163.com

通信作者:边江, 男, 1992 年生, 教授, 博士生导师, 2020 年博士毕业于中国石油大学(华东)油气储运工程专业, 现主要从事油气水多相流理论及应用、天然气及氢气液化等方向的研究工作。地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号, 266580。电话: 18562951819。Email: bianjiang868@163.com

• Received: 2024-07-07

• Revised: 2024-09-09

• Online: 2024-12-23

