

混合冷剂氢液化技术研究进展

赵连鹏, 张振扬, 安刚, 杨申音

(航天氢能科技有限公司, 北京市 丰台区 100071)

Progress in Hydrogen Liquefaction Technology With Mixed Refrigerant

ZHAO Lianpeng, ZHANG Zhenyang, AN Gang, YANG Shenyin

(Aerospace Hydrogen Energy Technology Co., Ltd., Fengtai District, Beijing 100071, China)

摘要: 氢能绿色无污染的特点使其成为实现我国“碳达峰”“碳中和”目标的重要手段, 随着一系列相关政策的相继实施, 氢能发展即将步入快车道。实现氢能低能耗大规模储运是目前亟待解决的技术瓶颈, 混合冷剂氢液化工艺是解决该问题的有效手段。对当前混合冷剂氢液化工艺进行了统计分析, 按照混合冷剂制冷温区介绍了不同研究者的基本技术路线以及混合冷剂组分优化, 总结了当前混合冷剂氢液化工艺的技术特点, 提出了未来混合冷剂氢液化工艺的发展建议, 可为氢能高效大规模储运技术提供有效支持, 加速实现氢能的大规模商用。

关键词: 氢能; 氢液化; 能耗; 混合冷剂

ABSTRACT: The pollution-free characteristics of hydrogen energy make it a necessary means to achieve the goals of “carbon peaking” and “carbon neutralization” in China. With the implementation of a series of related policies, the development of hydrogen energy is to enter the fast lane. Large scale storage and transportation of hydrogen energy with low energy consumption is a technical bottleneck that needs to be solved urgently at present. Hydrogen liquefaction with mixed refrigerant is an effective means to solve this problem. This paper made a statistical analysis of the current hydrogen liquefaction with mixed refrigerants. The basic technical routes of different researchers and the current hydrogen liquefaction process were summarized. Furthermore, the suggestions for the development of hydrogen liquefaction process with mixed refrigerants were put forward, to provide effective support for large-scale storage and transportation technology of hydrogen and accelerate the realization of large-scale commercial use of hydrogen energy.

KEY WORDS: hydrogen energy; hydrogen liquefaction; energy consumption; mixed refrigerant

0 引言

氢能作为一种零碳能源具有储能密度高、来源广泛、对环境友好等特点, 是可再生能源规模化高效利用以及大规模、长周期储能的重要载体^[1-5]。随着“碳达峰, 碳中和”^[6]目标以及《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》^[7]的提出和实施, 我国氢能开始进入快速发展的阶段^[8-9], 但高密度储氢技术是制约氢能发展的重大瓶颈。

目前, 氢能储运方式主要有气态储氢、固态储氢以及液态储氢^[10]。气态储氢主要采用高压氢气, 利用长管车实现氢气输运, 储氢密度低且高压氢气运输途中风险大, 仅适合短距离少量运输。

固态储氢是利用固体材料与氢之间的范德华力或者化学键实现氢的存储, 固态储氢目前尚处于研究阶段, 技术成熟度较低。

液态储氢分为液氢储氢、有机液态储氢以及氨储氢。有机液态储氢是借助不饱和有机液体与氢气的可逆反应, 利用加氢反应实现氢气的存储、脱氢反应实现氢气的释放。有机液态储氢目前存在脱氢反应复杂、脱氢能耗大及催化剂技术不成熟等问题。氨储氢则是通过将氢气与氮气反应生成氨实现氢气储存, 氨的储氢密度高, 液化温度较低, 但氨储氢存在环境污染、氢氨转化效率低以及燃料电池氨中毒等问题。液氢储氢则是在低温下将氢气液化, 相比于气态储氢, 具有储氢密度大、储运压力低、汽化纯度高、中长距离储运

基金项目: 中国航天科技集团有限公司自主研发项目(0100040004000600120030)。

Project Supported by Independent Research and Development Project of CASC (0100040004000600120030).

成本低等优势，相比于有机液态储氢和氨储氢，则具有无需昂贵催化剂及绿色无污染的特点。因此液氢是解决氢能大规模、长周期储运问题的最有效手段。

1 氢液化循环

氢气正常沸点为 $-252.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，临界温度为 $-239.96\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，是除了氦气之外最难液化的气体，工业上一般采用低温深冷手段将氢气降低至 $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，实现液氢的常压存储。工业常用的氢液化装置原理都基于氢气 Linde-Hampson 循环、氢气逆 Brayton 循环和氢气 Claude 循环^[1]，并在循环过程中添加正仲氢转化环节，以满足液氢的长效储存要求。

1.1 预冷型 Linde-Hampson 循环

1895 年，德国的 Linde 和英国的 Hampson 分别提出了压缩-节流的空气液化循环，为氢气液化打下了基础，这种简单空气液化循环被称为 Linde-Hampson 循环。由于氢气的转化温度(204 K)较低，常温下通过节流无法获得液氢，因此需要对氢气进行预冷。1898 年，英国人 James Dewar^[12]率先利用液态二氧化碳和液态空气预冷 20 MPa 氢气，之后通过节流的方式获得液氢，其原理如图 1 所示。

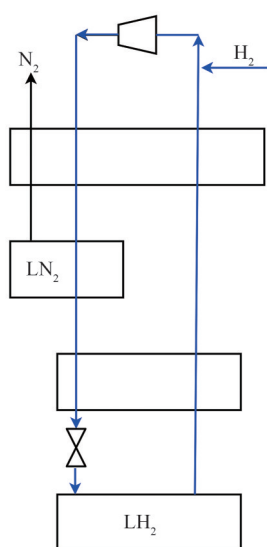


图 1 预冷型 Linde-Hampson 循环示意图

Fig. 1 Schematic diagram of pre-cooled Linde-Hampson cycle

预冷型 Linde-Hampson 循环装置数量少，结构简单，运转可靠，是工业上最早使用的氢液化循环，我国航天 101 所于 1966 年建成的氢液化装置就采用预冷型的 Linde-Hampson 循环。Linde-Hampson 循环能耗较高，能量利用效率(理想最小理论液化功与实际液化功之比)仅为 3%~3.4%^[13]，因此工业上已经基本摒弃了这种高能耗的氢液化方式。

1.2 预冷型 Claude 循环

1902 年，Georges Claude 通过引入透平膨胀机改进 Linde-Hampson 循环，发明了简单 Claude 循环。理论上 Claude 循环无须预冷就可实现氢液化，但实际应用中为提升能量利用率，一般采用预冷型的 Claude 循环，其基本原理如图 2 所示。整个液化循环中仅采用氢气这一种介质，经过预冷的氢气通过换热器回收返流氢的冷量，而后一部分氢气通过透平膨胀机进行绝热等熵膨胀进一步降温，同时将冷量传递给原料氢。最后，原料氢通过节流变成液氢，未被液化的氢气以及膨胀氢则返回压缩机，同时回收冷量。预冷型的 Claude 循环是大规模氢液化装置的基础，目前在运行的大规模的氢液化装置均为预冷型 Claude 循环的改型^[14-15]。

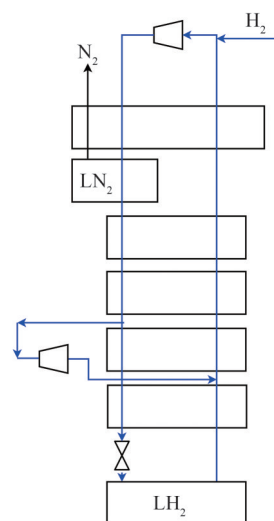


图 2 预冷型 Claude 循环示意图

Fig. 2 Schematic diagram of pre-cooled Claude cycle

1.3 氢气逆 Brayton 循环

氢气逆 Brayton 循环是在 Claude 循环的基础上采用氢气作为制冷介质，由于氢气的液化温度远

低于氢气, 预冷后的氢气经过透平膨胀机, 温度可降低至液氢温度以下, 因此原料氢经过预冷及一系列的换热器后可以不经过节流而直接液化, 其基本原理如图3所示。氢气逆 Brayton 循环能耗介于预冷型 Claude 循环和预冷型 Linde-Hampson 循环之间, 但氢气制冷消除了处理高压氢气的危险隐患, 同时氢气透平膨胀机的技术难度要低于氢透平膨胀机, 实际运行中氢气逆 Brayton 循环一般应用于<5 t/d 的中型氢液化装置^[16]。

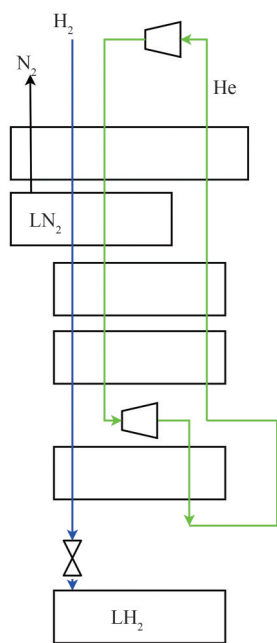


图3 预冷型 Brayton 循环示意图

Fig. 3 Schematic diagram of pre-cooled Brayton cycle

1.4 混合冷剂氢液化循环

低温下混合冷剂制冷的概念最早由 Podbielniak^[17]于1936年提出, 从20世纪70年代开始, 混合冷剂的液化工艺流程开始在各种规模的天然气液化装置中得到广泛应用。由于不同组分沸点不同, 混合冷剂的吸热沸腾过程是变温过程, 因此换热器中热流和冷流的温差始终较低, 能够保证制冷剂换热曲线逼近原料气的冷却曲线, 降低了换热器冷量损失, 提高了系统制冷效率。

氢液化能耗的不断降低是氢能快速发展的必然要求, 因此, 低能耗的混合冷剂制冷方式是未来氢液化发展的趋势。另外, 目前在运行的大规模氢液化装置多采用液氮预冷的方式^[18], 对液氮

需求量较大, 因而要求周边存在空分厂, 以源源不断地供应液氮。这一要求限制了大规模氢液化装置的普及, 而采用混合冷剂制冷则降低了对周边配套设施的要求, 有利于氢能产业的快速发展。

2 混合冷剂预冷氢液化循环研究进展

目前世界范围内正在运行的大型氢液化装置主要有 Linde 公司建设的德国 Ingolstadt 和 Leuna 的氢液化装置, 以及 Praxair 公司建设的位于 East Chicago 的氢液化装置, 其液化 1 kg H₂ 的电耗分别为 13.58、13.5、11.9 kW·h, 焓效率大约为 20%^[19]。混合冷剂氢液化工艺能耗则显著低于目前运行的大型氢液化装置, 文献[20]中采用混合冷剂制冷的氢液化工艺能耗甚至低于 5 kW·h。因此, 从降低能耗、提高能量效率方面来看, 混合冷剂氢液化工艺具有很大潜力。

目前, 采用混合冷剂的氢液化循环尚处于研究阶段, 按照混合冷剂的制冷范围, 则可分为混合冷剂预冷循环和混合冷剂深冷循环。混合冷剂预冷循环采用混合冷剂将原料氢气预冷至液氮温度附近, 液氮温度降至液氢温度则采用传统的 Claude 循环或者逆 Brayton 循环制冷。对于混合冷剂深冷循环, 液氮至液氢温区同样采用混合冷剂制冷。

2.1 混合冷剂预冷氢液化循环

由于混合冷剂在液化天然气(liquefied natural gas, LNG)领域已经比较成熟, 混合冷剂制冷温度接近液氮温度, 因此早期的研究中均采用混合冷剂对原料氢进行预冷, 一般预冷温度在液氮温区附近。

表1列出了采用混合冷剂预冷的氢液化工艺的液氢产量、预冷温度、功耗以及焓效率。混合冷剂预冷的氢液化工艺能耗一般在 7 kW·h/kg 左右, 焓效率在 35% 以上, 其能量利用效率远高于目前在运行的大型氢液化装置。由表1可知, 不同的液化工艺预冷温度均接近液氮温区, 但各有不同, 这是由于文献中采用的混合冷剂组分不同。常用的混合冷剂组分主要有 C1—C5、氮气、氖、氢以及氦气, 个别文献中还采用 R14 作为制冷剂。上述制冷剂制冷温区从高到低依次为 C5—C1、

氮、氖、氢和甲烷，混合冷剂预冷循环中添加氖可使制冷温度达到80 K以下，例如文献[20,22-23,26]中均添加了氖作为制冷剂，其预冷温度均在80 K附近，而文献[27]混合冷剂中未添加氖，其预冷温度为114 K。制冷温区更低的氢和氦则一般不作为预冷循环中的混合冷剂组分。

表 1 典型混合冷剂预冷氢液化循环能耗及效率

Tab. 1 Energy consumption and efficiency of typical pre-cooled hydrogen liquefaction cycle with mixed refrigerants

液化循环	产量/(t/d)	预冷温度/K	功耗/(kW·h/kg)	焓效率/%
混合冷剂预冷+级联式制冷 ^[20]	4.2	75	11.85	—
混合冷剂预冷+Claude 循环 ^[21]	86.4	75	6.152	47.1
混合冷剂预冷+级联式制冷 ^[22]	100	80	5.35	54.02
混合冷剂预冷+节流 ^[23-24]	0.048	75	3.96(无正仲氢转化)	—
混合冷剂预冷+逆布雷顿循环 ^[25]	50	100	—	—
混合冷剂预冷+级联式制冷 ^[26]	100	75	7.69	39.5
混合冷剂预冷+Claude 循环 ^[27]	51.5	114	5.7	—
混合冷剂预冷+Claude 循环 ^[28]	7.25	118	6.56	48.99

混合冷剂预冷的液化工艺中深冷循环一般采用 Claude 循环和级联式制冷循环，级联式制冷循环理论能耗更低，但是由于其设备复杂，需要更多的运动设备，因此投资大、维护费用高，目前工业上很少采用这种制冷方式。文献[25]则采用了逆布雷顿循环，相比于 Claude 循环，逆布雷顿循环能耗较高，同时需要采用昂贵的氢气作为制冷剂，因此逆布雷顿循环一般用于产量在 5 t/d 的中小规模氢液化装置中^[19]。文献[23-24]中则由于试验条件的限制采用了能耗更高的节流制冷方式。

2010 年 Berstad 等人^[21]在 Quack^[29]的研究基础上模拟了混合冷剂预冷的氢液化循环，利用四级换热器将氢气从常温预冷至 75 K，而后采用氢-氖膨胀制冷将氢气冷却至 26.5 K，最后采用氢气膨胀制冷的方式获取液氢。对比了混合冷剂节流制冷和等熵膨胀制冷，相比于 Quack 提出的氢液化循环，混合冷剂节流制冷焓效率从 45.8% 降低至 44.7%，功耗提高了 2.4%，膨胀制冷焓效率提升至 47.1%，功耗降低了 2.9%。混合冷剂组分有甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、氮气、氖以及 R14，其组分并未进行优化配比，因此其制冷效率存在进一步提高的空间。另外，模拟中混合冷剂膨胀及氢膨胀均为带液膨胀，目前实现的技术难度较大。

Krasae 等人^[22]模拟了产量为 100 t/d 的混合冷剂预冷的氢液化循环，液化流程中采用混合冷剂

将原料氢从 25 ℃ 预冷至 -193 ℃，液氮温区以下冷量则采用级联式制冷方式获取。氢液化能耗为 5.35 kW·h/kg，与目前运行的德国 Ingolstadt 氢液化装置相比，能量效率由 21.28% 提升至 54.02%。

Krasae 等人^[23-24]通过模拟和实验研究了混合冷剂预冷的氢液化流程，模拟中采用由氖、氮气、甲烷、乙烷以及异丁烷组成的混合冷剂将原料气冷却至 -198 ℃，然后通过节流将氢气冷却至液氢温度。在不考虑正仲氢转化的条件下，液化每 kg 氢气的能耗为 3.96 kW·h。实验仅研究了氢气的预冷过程，氢气流量则由模拟中的 2 kg/h 降低至 0.6 kg/h，结果表明，实验氢气预冷的功耗与模拟一致，在混合冷剂中加入氮气后氢气被成功预冷至 -180 ℃。混合冷剂组分的确定采用试错法，其结果不一定为最优解。虽然由于设备的限制，实验中对应的液氢产量仅为 0.048 t/d，远远达不到工业应用中的液氢产量，但实验结果证实了混合冷剂预冷的可行性，对混合冷剂氢液化循环具有重要意义。

Quack 等人^[25]提出了日产 50 t 的氢液化流程，并对其中的关键工艺进行了设计。氢液化流程包括一个混合冷剂循环和 2 个布雷顿循环。高压原料气经过冷却水和制冷机组冷却后达到 6 ℃，而后被混合冷剂预冷至 100~150 K，预冷后的原料气通过 2 个布雷顿循环后被冷却至 26.3 K，最后通过节流获得液氢。混合冷剂预冷循环中采用节流的方式获取冷量，布雷顿循环利用膨胀机获取

冷量。

针对 100 t/d 的液氢需求, Asadnia 等人^[26]开发了采用混合冷剂预冷的氢液化工艺, 预冷阶段采用 Joule-Brayton 循环制冷将原料氢冷却至 -198.2 ℃, 液氮温区至液氢温区冷量则采用 6 级联式制冷循环获取, 整个液化流程能耗为 7.69 kW·h/kg。同时, 焓分析结果表明, 压缩机及换热器是焓损失的最大来源, 其占比达到了 58%。Asadnia 等人的后续研究也得出了类似的结论, 并提出了采用更高效的换热器来提高液化效率的解决方案。

Jackson 等人^[27]研究了原料氢初始温度变化对混合冷剂预冷氢液化流程功耗的影响, 其工艺流程液氢产量为 51.5 t/d, 预冷温度为 -159 ℃。采用优化混合冷剂组分的方法求解不同初始温度的最低能耗, 模拟结果表明, 原料氢初始温度从 5 ℃提高至 50 ℃, 液化能耗提高了 20%; 原料氢初始温度从 20 ℃提高至 30 ℃, 能耗仅提高了 5%。

姚玉波等人^[28]提出了一种由混合工质预冷的改进型 Claude 氢液化循环, 原料氢经混合工质预冷至 118 K, 进一步由 Claude 循环冷却至液氢温度, 其预冷循环混合工质组分包括甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丁烷、戊烷、氮气以及氦。姚玉波等人认为, 如果将该流程原料氢初始参数设置为温度 300 K、压力 2.1 MPa, 则其功耗可降低至 4.79 kW·h/kg。

2.2 混合冷剂深冷氢液化循环

随着研究的深入, 越来越多的学者逐渐尝试在液氮至液氢温区采用混合冷剂制冷, 并且取得了不错的效果。

表 2 列出了典型的混合冷剂深冷氢液化循环工艺的产量、能耗以及焓效率。混合冷剂深冷氢液化工艺能耗整体上小于预冷氢液化工艺, 这是由于在液氮以下温区使用混合冷剂, 使深低温换热器冷热流股温度曲线更接近, 降低了深冷温区换热器的焓损失。

深冷温区的混合冷剂组分与预冷温区也存在明显差异, C2—C5 等重组分不再适用, 制冷剂大部分采用甲烷、氮气、氦、氢和氩的混合物。同时, 不同文献中深冷循环的数量也不一致。

表 2 典型混合冷剂深冷氢液化循环能耗及效率
Tab. 2 Energy consumption and efficiency of typical deep-cooled hydrogen liquefaction cycle with mixed refrigerants

液化循环	产量/(t/d)	功耗/ (kW·h/kg)	焓效率/%
三级混合冷剂制冷循环 ^[24]	80	6.45	47.2%
两级混合冷剂制冷循环 ^[25]	300	3.258	67.53
两级混合冷剂制冷循环 ^[26]	90	6.47	45.5
两级混合冷剂制冷循环 ^[20]	296	4.165	62.54
LNG 预冷+混合冷剂深冷 ^[27]	100	8.85	—
三级混合冷剂制冷循环 ^[30]	50	9.477	—

Qyyum 等人^[30]开发了包含 3 个混合冷剂制冷循环的氢液化工艺, 分别为预冷循环、冷却循环和液化循环。预冷循环将原料氢从 22 ℃冷却至 -153 ℃, 经过正仲氢转化后原料氢温度上升至 -149 ℃。预冷循环中混合冷剂组分为甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷以及氮气, 冷却循环则将原料氢继续冷却至 -240 ℃, 再次经过正仲氢转化后原料氢温度上升至 -235 ℃, 仲氢含量为 92%。冷却循环混合冷剂组分包括甲烷、乙烷、丙烷、氮气及氢气, 液化循环则通过由氢气和氦气组成的混合冷剂将原料氢冷却至 -251.8 ℃, 然后通过膨胀机将原料氢压力降至 0.13 MPa, 获得 100% 饱和液氢。

基于 2 个独立的混合冷剂制冷循环, Sadaghiani 等人^[31]开发了日产 300 t 的氢液化工艺, 其中预冷循环将原料氢从常温冷却至 -195 ℃, 其功耗为 1.010 2 kW·h/kg, 深冷循环则将原料氢冷却至 -253 ℃。预冷循环中混合冷剂组分包括甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、异丁烷、异戊烷、氮气、氢气以及 R14, 深冷循环混合冷剂组分包括氢气、氦气以及氖气。

Aasadnia 等人^[32]提出了液氢产量为 90 t/d 的氢液化工艺, 其预冷及深冷阶段均采用混合冷剂制冷, 同时以能耗为目标对深冷阶段的混合冷剂配比进行了优化, 最终深冷循环混合冷剂由 83.5% 的氦气、10% 的氖气以及 6.5% 的氢气组成。

Mehrpooya 等^[33]基于混合冷剂制冷循环开发了氢气及天然气联合液化工艺, 日常量为 290 t 液氢及 296 t 液化天然气, 该工艺包含 2 个独立的混合冷剂制冷循环, 预冷循环中混合冷剂采用 C1—

C4、乙烯、氮气、氢气以及R14将原料氢及天然气冷却至 $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$,深冷循环混合冷剂采用氮气、氦气以及氢气获得液氢温区的冷量。

Faramarzi等人^[34]提出了LNG预冷、混合冷剂深冷的氢液化工艺,利用LNG汽化产生的冷量将原料氢冷却至 131 K ,然后通过由氮气、氢气和氦气组成的混合冷剂将氢气冷却至 20 K 产出液氢,相比于Ansarinasab等人^[35]的研究功耗降低了34%。

Kim^[36]发展了一种混合冷剂制冷的氢液化工艺,该工艺包括3个混合冷剂制冷循环,其中,预冷循环将原料氢预冷至 $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$,混合冷剂组分包括甲烷、乙烷、丙烷及氮气,深冷循环制冷温度达到 $-230\text{ }^{\circ}\text{C}$,混合冷剂组分为甲烷、乙烷、氮气及氢气,液化循环制冷温度为 $-252.1\sim-230\text{ }^{\circ}\text{C}$,混合冷剂组分为氮气、氦气和氢气。同时,该研究者还分析了液化流程的碳排放,其中,设备运行首日碳排放为 67.85 kg ,次日降低至 0.253 kg ,这是由于氢液化流程的碳排放主要来源于混合冷剂。

2.3 混合冷剂优化设计

根据赵敏等人^[37]的研究,混合冷剂组分对液化流程能耗影响最大,合适的混合冷剂组分能够减小换热器换热温差,降低焓损失。混合冷剂组分配比复杂程度与其制冷效果相互制约,同时与具体的工艺参数息息相关,因此,对于混合冷剂组分最优组合并不存在明显规律。优化混合冷剂组分配比的直接目标是改变换热器冷流温度曲线,从而减小换热器温差、降低能耗,目前大部分研究者采用遗传算法来实现这一目的,并取得了良好的效果。

混合冷剂组分对于制冷效率具有重要影响,基于此,Bi等人^[38]采用遗传算法优化了混合冷剂预冷循环中冷剂的组分,研究结果表明,在 5 t/d 产量的基础上,通过优化冷剂组分,液化流程能耗可降低至 $9.7\text{ kW}\cdot\text{h/kg}$,对应的焓效率为39.1%。

王国聪等人^[39]针对混合冷剂氢液化工艺,以单位能耗为遗传算法的目标函数,分别对混合冷剂预冷工艺流程和混合冷剂深冷工艺流程进行优化,预冷工艺中以混合冷剂组分、节流阀出口压力、压缩机出口压力以及原料氢中间换热节点温度为优化变量,深冷工艺流程则以膨胀机出口压

力、压缩机出口压力、膨胀制冷冷剂流量及换热后温度作为优化变量,经遗传算法优化后,氢液化流程的单位能耗为 $19.88\text{ kW}\cdot\text{h/kg}$,相比于优化之前的 $26.182\text{ kW}\cdot\text{h/kg}$,减少了24.07%。

Zhu等人^[40]采用并行遗传算法对混合冷剂组分进行了优化设计,以提高氢液化效率,与串行计算相比,并行算法将优化计算时间缩短了50%,同时提高了计算质量,优化之后的能耗降低了52.26%,焓损失降低了49.81%。

Sleiti等人^[41]提出了一种设计混合冷剂组分的方法,该方法针对预冷温度 $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的混合冷剂制冷循环,发展了15种不同配比的混合冷剂,并且对比了其中5种性能最好的混合冷剂的性能和能耗,其中最低的预冷能耗达到 $1.03\text{ kW}\cdot\text{h/kg}$,比现有的商用氢液化装置能耗低78.81%。同时,研究结果表明,8组分的混合冷剂能够使换热器中制冷剂温度曲线与工质冷却曲线最为接近,从而提高换热器效率。

除了优化混合冷剂配比之外,研究者还通过开发新的制冷剂来达到降低能耗的目标,Naquash等人^[42]则通过在混合冷剂中添加氢氟烯烃提高了混合冷剂预冷循环的焓效率,从而使预冷循环的能耗降低了41.8%,但同时设备投资费用也大大增加。

2.4 冷剂氢液化工艺特点

总结以上研究内容,可以发现目前混合冷剂氢液化工艺存在以下特点:

1) 与传统氢液化工艺相比,混合冷剂氢液化循环由于能够显著降低换热器换热温差,在降低能耗和提高焓效率方面具有明显优势,特别是混合冷剂深冷氢液化工艺;

2) 混合冷剂预冷液化循环中混合冷剂组分一般包括C1—C3、氮、氦等较重组分,而深冷循环中混合冷剂组分一般为氮、氦、氢、氩等低沸点轻组分;

3) 优化混合冷剂组分配比对于降低氢液化能耗具有显著影响,但由于混合冷剂组分优化问题复杂且非线性,目前并未有出普遍适用的优化规律,大部分研究者采用遗传算法对冷剂组分进行优化配比;

4) 目前混合冷剂氢液化工艺仍处于概念阶段, 世界范围内未有采用混合冷剂的氢液化装置落地投产, 其技术可行性有待验证;

5) 大量研究者为提高效率, 采用了一些目前尚不成熟的技术设计氢液化工艺流程, 比如两相透平膨胀机^[14];

6) 混合冷剂组分对于制冷温区以及制冷效率具有重大影响, 但在氢液化领域方面的研究较少, 特别是液氮至液氢温区混合冷剂组分的优化设计。

3 结论

1) 随着我国氢能产业的发展, 液氢作为解决氢能大规模储运的有效手段, 其需求也将面临爆发式增长, 因此降低氢液化能耗是目前的迫切需求。

2) 混合冷剂在降低能耗、提高能量利用效率方面与传统的氢液化工艺相比具有不可比拟的优势, 但目前混合冷剂氢液化工艺尚处于研究阶段, 技术可行性有待验证。

3) 参考液化天然气工艺的发展路线可以预测, 混合冷剂预冷的氢液化工艺由于技术难度较低, 能够解决液氮预冷的地域限制等优势, 将被率先应用于氢液化领域, 而混合冷剂深冷的氢液化工艺将在未来较长时间内处于概念性研究阶段。

参考文献

- [1] 赵永志, 蒙波, 陈霖新, 等. 氢能源的利用现状分析[J]. 化工进展, 2015, 34(9): 3248-3255.
ZHAO Y Z, MENG B, CHEN L X, et al. Utilization status of hydrogen energy[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(9): 3248-3255.
- [2] 李健强, 余光正, 汤波, 等. 考虑风光利用率和含氢能流的多能流综合能源系统规划[J]. 电力系统保护与控制, 2021, 49(14): 11-20.
LI J Q, YU G Z, TANG B, et al. Multi-energy flow integrated energy system planning considering wind and solar utilization and containing hydrogen energy flow[J]. Power System Protection and Control, 2021, 49(14): 11-20.
- [3] 刘海涛, 朱海南, 李丰硕, 等. 计及碳成本的电-气-热-氢综合能源系统经济运行策略[J]. 电力建设, 2021, 42(12): 21-29.
- LIU H T, ZHU H N, LI F S, et al. Economic operation strategy of electric-gas-heat-hydrogen integrated energy system considering carbon cost[J]. Electric Power Construction, 2021, 42(12): 21-29.
- [4] 顾玖, 王晨磊, 解大. 电力市场环境下的电-氢一体化站优化运行[J]. 电力科学与技术学报, 2022, 37(1): 130-139.
- GU J, WANG C L, XIE D, et al. Research on optimal operation of electricity-hydrogen integrated station in electricity market environment[J]. Journal of Electric Power Science and Technology, 2022, 37(1): 130-139.
- [5] 严思韵, 王晨, 周登极. 含氢能气网掺混输运的综合能源系统优化研究[J]. 电力工程技术, 2021, 40(1): 10-16.
- YAN S Y, WANG C, ZHOU D J. Optimization of integrated electricity and gas system considering hydrogen-natural-gas mixture transportation [J]. Electric Power Engineering Technology, 2021, 40(1): 10-16.
- [6] 光明日报. 碳达峰、碳中和的经济学解读[EB/OL]. (2021-06-22)[2022-02-17]. http://www.xinhuanet.com/politics/2021-06/22/c_1127586321.htm.
- Guangming Daily. Economic interpretation of carbon peaking and carbon neutralization[EB/OL]. (2021-06-22) [2022-02-17]. http://www.xinhuanet.com/politics/2021-06/22/c_1127586321.htm.
- [7] 中国政府网. 氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)[EB/OL]. (2022-03-24)[2022-03-30]. http://www.gov.cn/xinwen/2022-03/24/content_5680975.htm.
- China Government Network. Medium and long term plan for the development of hydrogen energy industry (2021-2035)[EB/OL]. (2022-03-24)[2022-03-30]. http://www.gov.cn/xinwen/2022-03/24/content_5680975.htm.
- [8] 雷超, 李韬. 碳中和背景下氢能利用关键技术及发展现状[J]. 发电技术, 2021, 42(2): 207-217.
- LEI C, LI D. Key Technologies and development status of hydrogen energy utilization under the background of carbon neutrality[J]. Power Generation Technology, 2021, 42(2): 207-217.
- [9] 朱凯, 张艳红. “双碳”形势下电力行业氢能应用研究[J]. 发电技术, 2022, 43(1): 65-72.
- ZHU K, ZHANG Y H. Research on application of hydrogen in power industry under “double carbon” circumstance[J]. Power Generation Technology, 2022, 43(1): 65-72.
- [10] 梁前超, 赵建锋, 梁一帆, 等. 储氢技术发展现状

- [J]. 海军工程大学学报, 2022, 34(3): 92-101.
- LIANG Q C, ZHAO J F, LIANG Y F, et al. Progress in hydrogen storage technology[J]. Journal of Naval University of Engineering, 2022, 34(3): 92-101.
- [11] 陈双涛, 周楷森, 赖天伟, 等. 大规模氢液化方法与装置[J]. 真空与低温, 2020, 26(3): 173-178.
- CHEN S T, ZHOU K M, LAI T W, et al. Large-scale hydrogen liquefaction methods and devices[J]. Vacuum & Cryogenics, 2020, 26(3): 173-178.
- [12] DECKER L. Overview on cryogenic refrigeration cycles for large scale HTS applications[C]//Processing of 20th International Cryogenic Engineering Conference, New Delhi, India. IEEE, 2016: 561-570.
- [13] AZIZ M. Liquid hydrogen: a review on liquefaction, storage, transportation, and safety[J]. Energies, 2021, 14(18): 5917-5926.
- [14] OHIRA K. A summary of liquid hydrogen and cryogenic technologies in Japan's WE-NET project[J]. Proceedings of AIP Conference, 2004, 710: 27-34.
- [15] AASADNIA M, MEHRPOOYA M. Large-scale liquid hydrogen production methods and approaches: a review [J]. Applied Energy, 2018, 212: 57-83.
- [16] KRASAE-IN S, STANG J H, NEKSA P. Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(10): 4524-4533.
- [17] PODBIELNIAK W. Art of refrigeration: 2041725 U S [P]. 1936-07-14.
- [18] VENKATARATHNAM G, TIMMERHAUS K D. Cryogenic mixed refrigerant processes[M]. New York: Springer Press, 2008.
- [19] 张振扬, 妙丛, 王峰. 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): 1-17.
- ZHANG Z Y, MIAO C, WANG F E. Analysis of present status and future technical route on large-scale hydrogen liquefaction plant[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(12): 1-17.
- [20] ANSARINASAB H, MEHRPOOY M, MOHAMMADI A. Advanced exergy and exergoeconomic analyses of a hydrogen liquefaction plant equipped with mixed refrigerant system[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 144: 248-259.
- [21] BERSTAD D O, STANG J H, NEKSA P. Large-scale hydrogen liquefier utilising mixed-refrigerant pre-cooling[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(10): 4512-4523.
- [22] KRASAE I 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.
- [23] KRASAE I S, BREDESEN A M, JACOB H S, et al. Simulation and experiment of a hydrogen liquefaction test rig using a multi-component refrigerant refrigeration system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(1): 907-919.
- [24] KRASAE-IN S, STANG J H, NEKSA P. Exergy analysis on the simulation of a small-scale hydrogen liquefaction test rig with a multi-component refrigerant refrigeration system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(15): 8030-8042.
- [25] QUACK H, SEEMANN I, KLAUS M, et al. Selection of components for the IDEALHY preferred cycle for the large scale liquefaction of hydrogen[J]. Transactions of the Cryogenic Engineering Conference, 2014, 120: 237-244.
- [26] 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.
- [27] JACKSON S, BRODAL E. Optimization of a mixed refrigerant based H_2 liquefaction pre-cooling process and estimate of liquefaction performance with varying ambient temperature[J]. Energies, 2021, 14(19): 6090-6098.
- [28] 姚余波, 陈克平, 腾钧杰, 等. 混合工质预冷氢液化流程设计与能效分析[J]. 低温工程, 2022(3): 64-69.
- YAO Y B, CHEN K P, TENG J J, et al. Process design and performance evaluation of a novel hydrogen [J]. Cryogenics, 2022(3): 64-69.
- [29] QUACK H. Conceptual design of a high efficiency large capacity hydrogen liquefier[J]. Advanced Cryogenic Engineering, 2001, 47: 255-263.
- [30] QYYUM M A, RIAZ A, NAQUASH A. 100% saturated liquid hydrogen production: mixed-refrigerant cascaded process with two-stage ortho-to-para hydrogen conversion[J]. Energy Conversion and Management, 2021, 246: 114659.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] MEHRPOOYA M, SADAGHIANI M S, HEDAYAT N. A novel integrated hydrogen and natural gas liquefaction process using two multistage mixed refrigerant refrigeration systems[J]. International Journal of Energy Research, 2019, 44(3): 1636-1653.
- [34] FARAMARZI S, NAINIYAN S, MAFI M, et al. A novel hydrogen liquefaction process based on LNG cold energy and mixed refrigerant cycle[J]. International Journal of Refrigeration, 2021, 131: 263-274.
- [35] 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.
- [36] KIM H. Mixed refrigerant-based simplified hydrogen liquefaction process: energy, exergy, economic, and environmental analysis[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 367: 132947.
- [37] 赵敏, 厉彦忠. C3/MRC 液化流程中原料气成分与制冷剂组分配比[J]. 化工学报, 2010, 60(S1): 50-57.
- ZHAO M, LI Y Z. Analysis for selecting mixed refrigerant composition based on feed natura gas in C3/MRC liquefaction cycle[J]. CIESC Journal, 2010, 60(S1): 50-57.
- [38] BI Y, JU Y. Conceptual design and optimization of a novel hydrogen liquefaction process based on helium expansion cycle integrating with mixed refrigerant pre-cooling[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(38): 16949-16963.
- [39] 王国聪, 徐则林, 多志丽, 等. 混合制冷剂氢气液化工艺优化[J]. 东北电力大学学报, 2021, 41(6): 61-70.
- WANG G C, XU Z L, DUO Z L, et al. Optimization of mixed refrigerant hydrogen liquefaction process.[J]. Journal of Northeast Electric Power University, 2021, 41(6): 61-70.
- [40] ZHU J L, WANG G C, LI Y X, et al. Optimization of hydrogen liquefaction process based on parallel genetic algorithm[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(63): 27038-27048.
- [41] SLEITI A K, AL-AMMAR W A I. Systematic thermodynamic approach for designing mixed refrigerants used in hydrogen precooling process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(48): 20915-20931.
- [42] NAQUASH A, SADAGHIANI M S, HEDAYATET N, et al. Hydrofluoroolefin-based mixed refrigerant for enhanced performance of hydrogen liquefaction process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(98): 41648-41662.
-
- 收稿日期: 2023-01-03.
- 作者简介:
-
- 赵连鹏
- 赵连鹏(1991), 男, 博士, 工程师, 主要从事氢液化及低温工程方向的研究工作, zlpbuaa@foxmail.com;
-
- 张振扬
- 张振扬(1988), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事氢液化及低温工程方向的研究工作, zhangzy_buaa@163.com;
-
- 安刚
- 安刚(1978), 男, 博士, 研究员, 主要从事氢液化及低温工程方向的研究工作, angang@126.com;
-
- 杨申音
- 杨申音(1987), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事氢液化及低温工程方向的研究工作, yangshenpin126_com@126.com。
- (责任编辑 辛培裕)