

工业技术

混合制冷剂氢气液化工艺的比较和优化

刘乐¹, 胡毅然², 黄静篱³, 何毅², 王苗苗², 韩辉^{2*}

1. 航天推进技术研究院系统工程部, 陕西 西安 710100;
2. 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院, 山东 青岛 266580;
3. 中国石油化工股份有限公司江苏油田分公司, 江苏 扬州 225009)

摘要:对混合制冷剂预冷+N₂二级制冷和混合制冷剂预冷的2种预冷工艺进行比较,利用化工软件 Aspen HYSYS 进行模拟选型,优选出混合制冷剂预冷工艺并与布雷顿深冷循环结合,氢气液化负荷 290 t/d,然后利用 MATLAB 遗传算法进行了以单位能耗为目标的优化,开展了单位能耗及焓效率的模拟计算,并对系统性能进行了评价。结果表明,单纯使用混合制冷剂预冷比混合制冷剂预冷+N₂二级制冷性能更优;优化后换热器的最小换热温差最低可达到 1℃左右,优化前预冷部分冷热复合曲线已经吻合较好,优化后深冷部分冷热复合曲线间隙明显缩小;优化后的系统比能耗为 6.414 kWh/kg,总焓损失为 53 704.94 kW,分别比优化前降低了 12.1%和 9.4%。

关键词:氢气液化;混合制冷剂;焓分析;遗传算法;换热性能

中图分类号:TK91

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)03-0227-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.040

Comparison and optimization of mixed refrigerants hydrogen liquefaction process

LIU Le¹, HU Yi-ran², HUANG Jing-li³, HE Yi², WANG Miao-miao², HAN Hui^{2*}

1. System Engineering Department, Academy of Aerospace Propulsion Technology, Xi'an 710100, China;
2. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;
3. Sinopec Jiangsu Oilfield Company, Yangzhou 225009, China)

Abstract: The heat exchange performance of the mixed refrigerants in the precooling cycle and the deep-cooling cycle is a key factor affecting the specific energy consumption of the hydrogen liquefaction system. A comparison is made between two types of precooling processes: mixed refrigerant precooling+N₂ secondary refrigeration, and mixed refrigerant precooling alone. Simulation and selection are conducted through using Aspen Hysys chemical engineering software to preferentially choose the mixed refrigerant precooling process, which is then combined with the Brayton deep-cooling cycle for a hydrogen liquefaction load of 290 t/d. Subsequently, the process is optimized by means of MATLAB's genetic algorithm while taking specific energy consumption as target, and simulation calculation is performed for specific energy consumption and exergy efficiency, and the system performance is also evaluated. Results indicate that using the mixed refrigerant precooling alone is superior to using the mixed refrigerant precooling+N₂ secondary refrigeration process. After the optimization, the minimum temperature difference of the heat exchanger can be reduced to approximately 1℃. The hot and cold composite curve of the precooling section has already shown good matching before the optimization, and the gap between the hot and cold composite curves of the deep-cooling section is significantly narrowed after the optimization. The specific energy consumption of the system after the optimization is 6.414 kWh per kg of liquid H₂, and the total exergy loss is 53 704.94 kW, which 12.1% and 9.4% respectively less than those before the optimization.

Key words: hydrogen liquefaction; mixed refrigerants; exergy analysis; genetic algorithm; heat transfer performance

氢气的高效储运是氢能大规模利用中的瓶颈问题,目前广泛采用的高压储氢携氢密度低、安全风险高,而液态储氢可以较好地规避高压气氢劣势,存在广泛的工业应用场景,尤其在交通运输行业具有巨大的发展潜力。

氢液化过程是一个能耗密集型过程,基本原理是将氢气压缩冷却至-253℃使其液化。James Dewar 早在 1898 年通过将氢气加压至 18 MPa,后用碳酸预冷至-250℃,再经过 J-T 节流成功液化氢

气^[1]。自此以后,各种氢液化循环被陆续提出和完善。由于液化流程一般温度范围为-253~25℃,因此,在液化前对氢气进行预冷却可以降低理想液化过程中所需的高压。一般使用单级或多级预冷提高液化效率并降低能耗^[2]。按照预冷方式可将预冷型氢液化系统分为氮预冷循环、氦预冷循环、Joule-Brayton 预冷循环、混合制冷剂预冷循环、LNG 预冷循环。预冷过程的结构、预冷剂和操作条件都会影响预冷型氢液化循环流程的单位能耗、焓效率和性

收稿日期:2024-05-11;修回日期:2025-01-16

基金项目:国家重点研发计划(2024YFB4006904);国家自然科学基金项目(52274068)

作者简介:刘乐(1988-),硕士,研究员,研究方向为能源动力装备系统,liule_27@163.com;韩辉(1984-),博士,副教授,研究方向为天然气及氢气液化技术,通讯联系人,hanhui@upc.edu.cn。

能系数等参数。

基于此,本文中优选出一种混合制冷剂预冷的氢气液化预冷工艺,然后与布雷顿深冷循环结合,氢气液化负荷 290 t/d,并利用 MATLAB 遗传算法进行了以单位能耗为目标的优化,从换热性能、能量分析、焓分析的角度对优化前后的氢液化工艺进行对比,从而得到最优的操作参数。

1 氢气液化预冷工艺选型

表 1 为不同预冷方式的氢气液化循环性能对比,可见混合制冷剂预冷工艺有明显优势。氢气液化工艺由预冷循环和深冷循环组成。预冷循环在较高温度下对氢气进行预冷,而深冷循环则在更低的温度下进一步冷却氢气。通过优化预冷循环和深冷循环,可以使得冷热曲线更加吻合,从而降低系统的总体能耗和焓损失。特别是在深冷循环中,由于操作温度更低,优化后节能效果更显著。

表 1 不同预冷方式氢液化系统的性能对比

氢液化流程		液化量/ TPD	单位能耗/ (kWh·kg ⁻¹)	焓效率/ %	
氮预冷循环	Baker 等 ^[3]	250	10.85	36.00	
	Bracha 等 ^[4]	4.4	13.58	—	
	Kuz'menko 等 ^[5]	5.4	12.70	34.60	
	Hammad 等 ^[6]	—	—	11.58	
	殷靓等 ^[7]	1.68	10.25	37.98	
氢预冷循环	Shimko 等 ^[8]	50	8.73	44.60	
	Staats 等 ^[9]	50	—	35.60	
	Yuksel 等 ^[10]	50	—	57.13	
混合制冷剂 预冷循环	Krasae-in 等 ^[11]	100	5.35	54.00	
	Krasae-in ^[12]	100	5.91	48.90	
	Sadaghiani 等 ^[13]	300	4.41	55.47	
	Asadnia 等 ^[14]	100	7.69	39.50	
	Cardella 等 ^[15]	100	6.00	—	
	Qyyum ^[16]	—	6.45	47.20	
	J-B 循环	Matsuda 等 ^[17]	300	8.49	47.10
		Quack ^[18]	173	5~7	60.70
Valenti 等 ^[19]		864	5.04	47.70	

1.1 工艺建模

建立了 2 种能将氢气预冷到 -195℃ 的工艺流程方案。方案一所使用的预冷工艺是由一个混合制冷剂预冷+N₂ 二级低温部分组成。从 M101 开始,通过相分离器 S-101 分为 M102 流(气体)和 M103 流(液体)。M103 依次流经换热器 HX1、减压阀 V101 和混合器 1,并循环至 HX1 作为冷源。然后流经压缩机 C101、水冷器 cooler1、压缩机 C102 和水冷

器 cooler2,并完成此循环。M102 流经过 HX1,然后在分离器 S102 中分为 M107 流(气体)和 M106 流(液体)。M107 的流程与 M103 类似,而 M106 在 HX2 和 HX3 中冷却至 -162℃,然后作为冷源回收。通过减压阀 V103 减压后,温度降为 -175℃。在 N₂ 二级低温段中,以 N₂ 作为制冷剂,通过 HX4,将氢气冷却至 -195℃。

方案二的预冷系统与方案一相似,但区别在于免去了 N₂ 二级低温制冷循环。混合制冷剂从 M101 流开始,经过 S102 分为 M102 和 M103 流,经过增压、换热、节流等设备,最终在 M117 流中汇合。之后进入 HX1 换热器,通过 C101 压缩机,在 S101 相分离器中分离,最后形成 M101 流,完成混合制冷循环。HX1、HX2、HX3 为氢液化流程与混合制冷剂预冷系统的交点,将 H101 流从 25℃ 预冷至 -195℃。

利用 Aspen HYSYS 化工模拟软件对 2 种方案进行模拟和分析,2 种方案流程如图 1 所示。2 种工艺中混合制冷剂的组分、进料条件如表 2、表 3 所示。为了更好地对氢气液化工艺流程进行模拟与热力学分析,对流程模拟中的设置做如下假设:忽略氢液化过程动能和势能对系统的影响;忽略换热器、冷却器等设备内的压降;忽略机械功的损失;忽略气液分离器、分流器中的焓损失;所用换热器的最小换热温差不低于 1℃。主要设备的参数如表 4 所示。

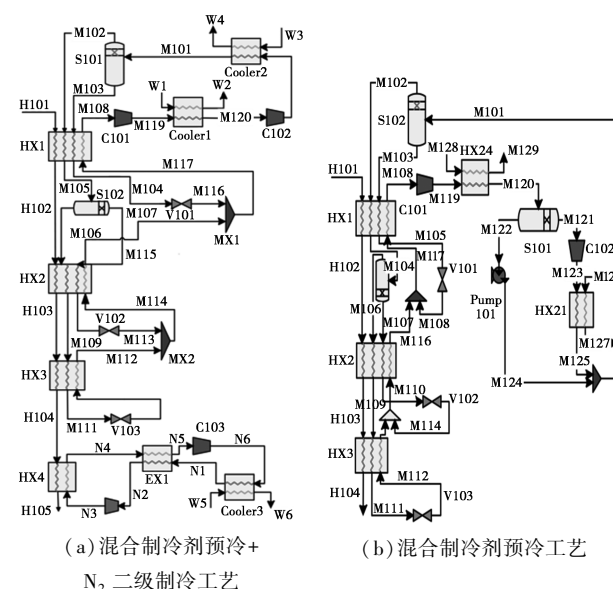


图 1 2 种制冷工艺方案流程

表 2 混合制冷剂预冷+N₂ 二级制冷物流进料条件

物流	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	i-C ₅ H ₁₂
M101	0.1	0.25	0.3	0.18	0.17
N1	1	0	0	0	0

表 3 混合制冷剂预冷物流进料条件

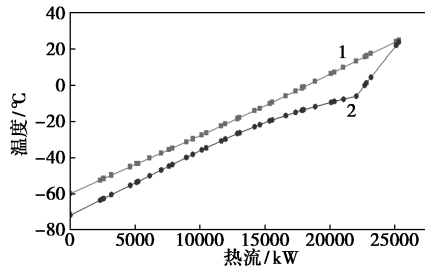
物流	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
M101	0.16	0.17	0.16	0.07	0.18
物流	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	R-114	n-C ₅ H ₁₂	
M101	0.02	0.01	0.08	0.15	

表 4 进料氢气条件及主要设备参数

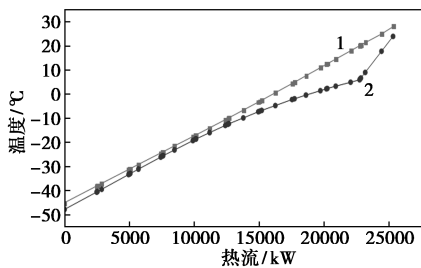
参数	初始条件
环境条件	25℃, 50%相对湿度
进料氢气	25℃, 2100 kPa, 纯氢
压缩机绝热效率	90%
离心泵绝热效率	85%
膨胀机绝热效率	85%
状态方程	Peng-Robinson

1.2 性能对比分析

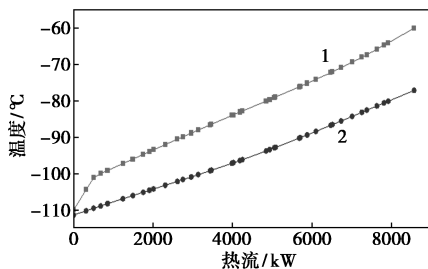
冷热复合曲线间隙越小,换热器传热效率越高,焓损失越小。由图 2 中 2 种方案的冷热复合曲线对比发现:只采用混合制冷剂预冷氢气的方式,冷热复合曲线的间隙更小,使用方案二换热器的换热性能更好。



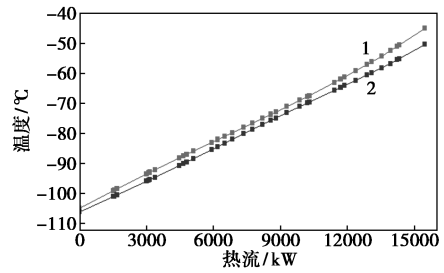
(a) 方案一 HX1



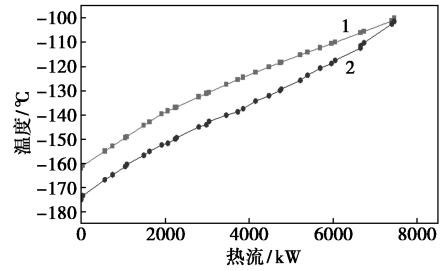
(b) 方案二 HX1



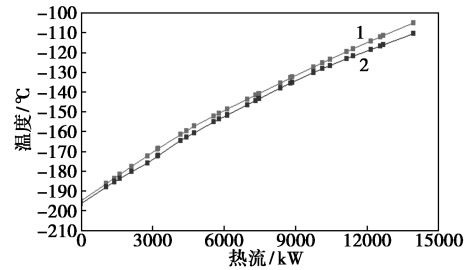
(c) 方案一 HX2



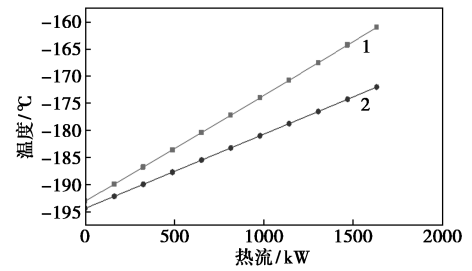
(d) 方案二 HX2



(e) 方案一 HX3



(f) 方案二 HX3



(g) 方案一 HX4

1—热侧;2—冷侧

图 2 2 种预冷方式冷热复合曲线对比

2 氢气液化工艺优化研究

以上述方案二为原型,建立混合制冷剂预冷和布雷顿深冷循环结合的氢气液化工艺,氢气液化负荷 290 t/d,如图 3 所示。原料氢气首先经过三级预冷换热器进行预冷却,然后再经过三级深冷换热器将氢气冷却至液化温度,最后通过膨胀机降压液化。氢气液化过程伴随正仲氢转化,在 Aspen HYSYS 中通过换热器和加热器来模拟正仲态氢气转化过程的热量变。

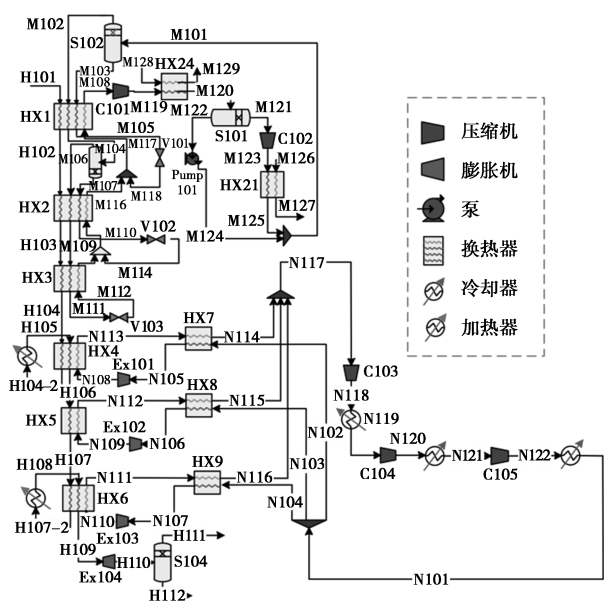


图 3 混合制冷剂制冷的氢气液化工艺

2.1 优化方法

基于 MATLAB 遗传算法模块对氢气液化工艺中的参数进行优化, 预冷部分需要优化的参数为混合制冷剂质量流量、节流阀出口压力、压缩机出口压力, H2、H3 流股的温度, 深冷部分需要优化的参数为压缩机出口压力、膨胀机出口压力。

对于多个待优化参数, 遗传算法在一定范围内对变量进行全局搜索寻优。遗传算法的设置参数: 种群规模 200、最大代数 30、交叉概率 0.8、变异概率 0.05, 交叉点数量 2, 待优化参数的上、下限如表 5 所示。采用单位能耗作为遗传算法的目标函数, 优化模型的适应度函数表达式如公式(1)所示:

$$f(X) = \min[(W_{\text{pump}} + \sum_{i=1}^5 W_{C,i} - \sum_{i=1}^4 W_{\text{Ex},i})/m_{\text{LH}_2}] \quad (1)$$

式中, $\sum_{i=1}^5 W_{C,i}$ 为压缩机能耗总和, kW; $\sum_{i=1}^4 W_{\text{Ex},i}$ 为膨胀机输出功总和, kW; W_{pump} 为泵 101 的能耗, kW; m_{LH_2} 为产品液氢的质量流量, kg/h。

表 5 待优化参数的上限和下限

参数	上限	下限
M101 流量/(kg·h ⁻¹)	390000	310000
M119 压力/kPa	1000	400
M123 压力/kPa	2500	1000
M108 压力/kPa	300	100
H102 温度/℃	-30	-60
H103 温度/℃	-85	-115
N109 压力/kPa	200	100
N118 压力/kPa	350	100

N120 压力/kPa	800	200
N122 压力/kPa	1500	500
N105 温度/℃	-185	-215
N106 温度/℃	-205	-240
N107 温度/℃	-235	-254
N102 流量/(kg·h ⁻¹)	58000	46000
N103 流量/(kg·h ⁻¹)	110000	75000
N104 流量/(kg·h ⁻¹)	75000	90000

采用单位能耗作为遗传算法的目标函数, 优化模型的适应度函数表达式如公式(2)所示:

$$f(X) = \min[(W_{\text{pump}} + \sum_{i=1}^5 W_{C,i} - \sum_{i=1}^4 W_{\text{Ex},i})/m_{\text{LH}_2}] \quad (2)$$

式中, $\sum_{i=1}^5 W_{C,i}$ 为压缩机能耗总和, kW; $\sum_{i=1}^4 W_{\text{Ex},i}$ 为膨胀机输出功总和, kW; W_{pump} 为泵 101 的能耗, kW; m_{LH_2} 为产品液氢的质量流量, kg/h。

为确保在现有换热器设计制造水平下最大程度降低液化能耗, 限制多流换热器最小换热温差大于等于 1℃。

$$\Delta T_{\text{min}}^{\text{HX1-9}} \geq 1 \quad (3)$$

式中, 上下标分别表示氢液化流程中的换热器 HX1~HX9 和换热器中的最小换热温差。

如果优化过程中不满足约束条件, 为确保优化过程收敛, 则设定惩罚函数对适应度函数进行惩罚, 用惩罚函数代替目标函数, 惩罚函数如公式(3)、(4)所示。

$$p(X) = f(X) + f(X) \times e^{g(X)} \quad (4)$$

$$g(X) = \max(1/|\Delta T_{\text{min}}^{\text{HX1-9}}|) \quad (5)$$

2.2 优化结果与分析

优化前后的结果对比如表 6 所示, 优化后氢液化系统的比能耗为 6.414 kWh/kg。预冷剂和深冷剂的流量显著降低, 同时预冷段压缩机 C102 和深冷段压缩机出口压力也有所提高, 可以弥补由于优化后混合制冷剂流量下降引起的供冷量不足。由于混合制冷剂流量的改变, 优化后在换热器出口的温度也有所提高。优化后换热器的最小换热温差也降低, 实现了设备性能利用的最大化。

表 6 待优化参数及目标函数优化前后对比

参数	优化前	优化后	变化量/%
M101 流量/(kg·h ⁻¹)	352800	345000	-2.211
M119 压力/kPa	700	643.3	-8.100
M123 压力/kPa	1600	1725.21	-7.826
M108 压力/kPa	200	215.17	-7.585
H102 温度/℃	-45	-42.34	-5.911

续表

参数	优化前	优化后	变化量/%
H103 温度/℃	-105	-103.7	-1.238
N108 压力/kPa	140	149.56	-6.829
N118 压力/kPa	250	243.29	-2.684
N120 压力/kPa	500	530.96	6.192
N122 压力/kPa	1000	1065	6.5
N105 温度/℃	-193	-186	3.2
N106 温度/℃	-219	-224	2.28
N107 温度/℃	-245	-243	0.81
N102 流量/(kg·h ⁻¹)	50520	49980	-1.069
N103 流量/(kg·h ⁻¹)	90620	87320	-3.642
N104 流量/(kg·h ⁻¹)	86170	82380	-4.398
比能耗 SEC/(kWh·kg ⁻¹)	7.299	6.414	-12.1

2.2.1 换热性能分析

整个系统冷量利用率的关键是换热器的性能,图4为优化前后各个换热器最小换热温差的对比,发现优化后每个换热器的最小换热温差都降低,且换热器的最小换热温差可降至1℃左右,极大改善了换热性能,并降低了能源消耗。深冷部分温度范围低、冷量需求多、优化空间大,所以优化效果更为显著。

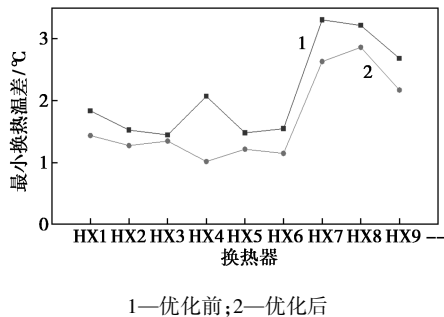
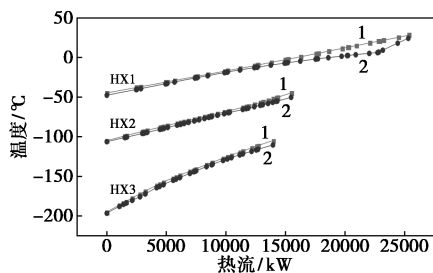
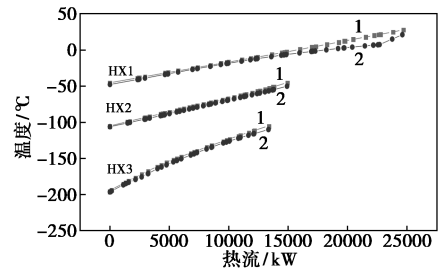


图4 优化前后换热器的最小换热温差

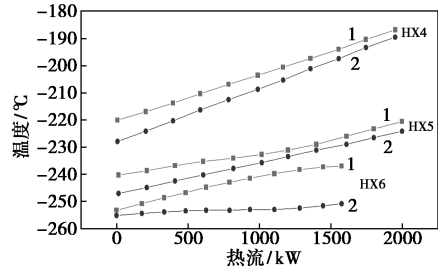
图5为优化前后氢气液化工艺换热器的冷热复合曲线,对比发现预冷部分曲线吻合较好,说明设计较为合理;而深冷部分曲线间隔较大,制冷剂能量利用不充分。虽然优化后深冷部分冷热复合曲线间隔缩小,但仍未完全吻合,可考虑调整深冷剂组分配比或改善工艺结构等其他方式进一步提升效果。



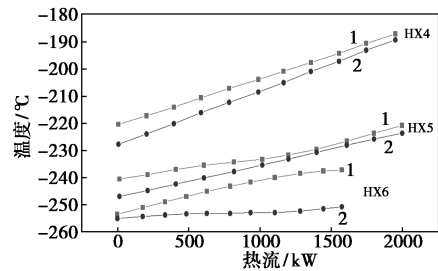
(a) 优化前预冷部分



(b) 优化后预冷部分



(c) 优化前深冷部分



(d) 优化后深冷部分

1—热侧;2—冷侧

图5 优化前后预冷与深冷部分换热器冷热复合曲线

2.2.2 能耗与焓分析

优化前后比能耗对比结果如表7所示。优化前的氢气液化系统整体单位能耗为7.299 kWh/kg,经过遗传算法优化后的系统整体单位能耗为6.414 kWh/kg,比优化前降低了12.1%。从表中可以看出,深冷部分的单位能耗的降低幅度大于预冷部分,且优化前后深冷部分的能耗始终高于预冷部分。

表7 氢气液化系统优化前后比能耗对比表 kWh/kg

	优化前比能耗	优化后比能耗
预冷部分比能耗	1.092	1.056
深冷部分比能耗	6.098	5.358
总系统比能耗	7.200	6.414

焓分析主要包括评估工艺的焓损失和焓效率,在该流程中焓效率可用式(5)计算:

$$E_x = \text{理论最小液化功} / \text{实际功耗} = \frac{\{m_{LH_2} [(h_{LH_2} - h_{H_2}) - T_0 (s_{LH_2} - s_{H_2})]\}}{(W_{Com} + W_{Pump} + W_{Exp})} \quad (6)$$

式中, h 为对应状态的质量焓, kJ/kg ; s 为对应状态的质量熵, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$; T_0 为环境温度, K 。计算得出该液化流程的焓效率为 39.28%。

优化前的总焓损为 59 296.11 kW, 优化后的总焓损为 53 704.94 kW, 较优化前降低了 9.4%。各部件优化前后的焓损失对比结果如表 8 所示。

表 8 主要设备优化前后焓损失对比

主要设备	优化前 焓损失/kW	优化前 焓损率/%	优化后 焓损失/kW	优化后 焓损率/%
换热器	16602.91	28	13426.24	25
泵	1185.92	2	1074.10	2
压缩机	7115.53	12	6444.59	12
膨胀机	15416.97	26	12889.19	24
水冷器	19567.72	33	19870.83	37

优化后整个氢液化循环的能量利用率有所提高, 换热器、水冷器、压缩机是氢液化系统焓损失的主要来源。优化后换热器的焓损失相较于其他设备显著降低, 主要因为优化后制冷剂的流量和压力均接近最佳值, 使换热曲线匹配更合理, 且换热器内部的温度梯度也有显著的改进。水冷器的焓损失优化后变化并不明显, 可考虑使用吸收式制冷器, 降低压缩机入口温度同时提高能量利用效率。

3 结论

首先比较了混合制冷剂预冷+N₂ 氢气液化流程和只采用混合制冷剂预冷的氢气液化流程, 优选出只采用混合制冷剂工艺的氢气液化系统, 并与布雷顿深冷循环结合, 氢气液化负荷 290 t/d, 采用 MATLAB 遗传算法对其进行优化。随后从换热性能、能耗和焓效率等方面对优化前后氢液化工艺的性能进行了对比, 得到如下主要结论。

(1) 比较混合制冷剂预冷+N₂ 二级制冷和单纯使用混合制冷剂预冷这 2 种预冷方式, 在将氢气同样预冷至 -195℃ 的条件下, 单纯使用混合制冷剂预冷工艺有着显著优势。工艺流程的换热器的冷热复合曲线吻合得更好, 换热性能更优。

(2) 优化后换热器的最小换热温差最低可达到 1℃ 左右。氢液化系统预冷部分设计合理, 优化前的冷热复合曲线已经吻合较好; 深冷部分优化后冷热复合曲线间隙明显缩小。

(3) 优化后的氢液化工艺的性能在各个方面都优于优化前的液化工艺, 优化后的系统比能耗为 kWh/kg , 比优化前降低了 12.1%; 总焓损失为 53 704.94 kW, 比优化前降低了 9.4%。

参考文献

- [1] Barron R. Liquefaction cycles for cryogenics [M]. Advances in Cryogenic Engineering. Boston, MA: Springer, 1972: 20-36.
- [2] 唐璐, 邱利民, 姚蕾, 等. 氢液化系统的研究进展与展望 [J]. 制冷学报, 2011, 32(6): 1-8.
- [3] Baker C, Shaner R. A study of the efficiency of hydrogen liquefaction [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1978, 3: 321-334.
- [4] Bracha M, Lorenz G, Patzelt A, et al. Largescale hydrogen liquefaction in Germany [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1994, 19: 53-59.
- [5] Kuz'menko I, Morkovkin I, Gurov E. Concept of building medium-capacity hydrogen liquefiers with helium refrigeration cycle [J]. Chemical and Petroleum Engineering, 2004, 40: 94-98.
- [6] Hammad A, Dincer I. Analysis and assessment of an advanced hydrogen liquefaction system [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43: 1139-1151.
- [7] 殷靓, 巨永林, 王刚. 1000 L/h 氢液化装置工艺流程分析及优化 [J]. 制冷技术, 2019, 39(1): 39-44.
- [8] Shimko M, Gardiner M. Innovative hydrogen liquefaction cycle [R]. FY 2008 Annual Progress Report, DOE Hydrogen Program, 2008.
- [9] Staats W L. Analysis of a supercritical hydrogen liquefaction cycle [D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2008.
- [10] Yuksel Y E, Ozturk M, Dincer I. Analysis and assessment of a novel hydrogen liquefaction process [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42: 11429-11438.
- [11] Krasae-in S, Stang J H, Neksa P. Simulation on a proposed large-scale liquid hydrogen plant using a multicomponent refrigerant refrigeration system [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 12531-12544.
- [12] Krasae-in S. Optimal operation of a large-scale liquid hydrogen plant utilizing mixed fluid refrigeration system [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 7015-7029.
- [13] 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: 6033-6050.
- [14] Asadnia M, Mehrpooya M. A novel hydrogen liquefaction process configuration with combined mixed refrigerant systems [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42: 15564-15585.
- [15] Cardella U, Decker L, Sundberg J, et al. Process optimization for large-scale hydrogen liquefaction [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42: 12339-12354.
- [16] Muhammad A Q, Amjad R, Ahmad N, et al. 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.
- [17] Matsuda H, Nagami M. Study of large hydrogen liquefaction process [J]. Hydrogen Energy, 1997, 8: 175.
- [18] Quack H. Conceptual design of a high efficiency large capacity hydrogen liquefier [J]. Advances in Cryogenic Engineering CEC, 2002, 613: 255-263.
- [19] Valenti G, Macchi E. Proposal of an innovative, high efficiency, large-scale hydrogen liquefier [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33: 3116-3121. ■