

铁基正仲氢转化催化剂的影响因素

李娜¹, 曹锐霄^{1,2}, 魏进¹, 周晗^{1,2}, 肖红梅¹

(1. 中国科学院理化技术研究所, 低温科学与技术重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 101408)

摘要: 正仲氢转化催化剂是大型氢液化工程中的关键材料之一。然而, 在实际生产中, 国内大多依赖进口的商用催化剂。对催化剂性能影响因素的探索仍处于起步阶段, 尚未明确。目前大多数研究只关注催化活性, 而正仲氢转化催化剂的机械强度也是影响催化剂使用效果及寿命的重要因素。基于此, 本研究采用了一种简易的沉淀法实现铁基正仲氢转化催化剂的批量化制备, 并探讨了催化剂活化方法、干燥温度、颗粒尺寸、原料浓度、掺杂元素等参数对催化活性以及机械强度的影响。进一步地, 对自制催化剂与商用催化剂进行了催化性能和物化结构的对比。结果表明, 当氢气流速为 1200 mL/min 时, 自制催化剂在 77 K 下进行正仲氢催化转化后, 出口仲氢(p-H₂)的最高含量为 46.49%, 比商用催化剂高 2.9%。自制催化剂的平均单颗粒破碎力值最高可达 4.75 N。本研究获得了促进催化活性优化的初步机理, 对研究正仲氢催化转化具有重要意义, 为国产催化剂的大规模生产提供了实验支持。

关键词: 正仲氢转化; 铁基催化剂; 催化活性

中图分类号: TQ426 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)01-0047-06

Performance and Influencing Factors of Iron-based Catalyst for Ortho to Para Hydrogen Conversion

LI Na¹, CAO Ruixiao^{1,2}, WEI Jin¹, ZHOU Han^{1,2}, XIAO Hongmei¹

(1. State Key Laboratory of Cryogenic Science and Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

Abstract: Ortho to para hydrogen conversion catalyst (O-P catalyst) is integral for large-scale hydrogen liquefaction projects. However, factors that influence catalyst performance remain preliminary and unclear. In the mean time, the mechanical strength of the O-P catalyst is crucial for its efficacy and longevity, yet most related research has paid sufficient attention to the catalytic activity. In this work, an iron-based O-P catalyst was synthesized using a straightforward precipitation method. And effects of catalyst activation method, drying temperature, particle size, concentration ratio, and doping element on catalytic activity and mechanical strength were studied. Furthermore, the catalytic performance and structural characterization of the prepared catalyst and commercial catalyst were compared. The prepared catalyst achieved a para hydrogen (p-H₂) content of 46.49% post-conversion at 77 K with a hydrogen flow rate of 1200 mL/min, surpassing the commercial catalyst by 2.9%. The maximum single particle crushing force

收稿日期: 2024-04-23; 收到修改稿日期: 2024-07-15; 网络出版日期: 2024-07-16

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB4000700); 国家自然科学基金(52073294); 中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划(YSBR-017)

National Key R&D Program of China (2021YFB4000700); National Natural Science Foundation of China (52073294); Project of Stable Support for Youth Team in Basic Research Field of Chinese Academy of Sciences (YSBR-017)

作者简介: 李娜(1987-), 女, 博士. E-mail: lina110@mail.ipc.ac.cn

LI Na (1987-), female, PhD. E-mail: lina110@mail.ipc.ac.cn

通信作者: 肖红梅, 研究员. E-mail: hmxiao@mail.ipc.ac.cn

XIAO Hongmei, professor. E-mail: hmxiao@mail.ipc.ac.cn

of the prepared catalyst reached 4.75 N. Therefore, a preliminary mechanism for enhancing catalytic activity optimization was elucidated, offering valuable insights into ortho to para hydrogen conversion, and this study provides foundational data supporting the scaled production of domestic catalysts.

Key words: ortho to para hydrogen conversion; iron-based catalyst; catalytic performance

液氢既是氢能的主要储存方式之一, 又是高效的液态燃料, 在化工、航天等多个领域广泛应用^[1]。氢气根据核自旋方向可分为正氢和仲氢, 它们是分子氢的两种自旋异构体。正氢中两个氢原子核自旋方向相同, 仲氢中两个氢原子核自旋方向相反。正仲氢转化过程即为氢原子核自旋方向发生改变的过程^[2]。正仲氢转化自发进行缓慢, 并且涉及将高能态异构体转化为低能态异构体, 因此在转化过程中会释放能量^[3]。释放的能量以转换热的形式出现, 正氢转化为仲氢的过程会放热, 反应放热会使所制液氢 10 天内损失约 50%^[4]。在液氢的生产过程中, 通常采用多级冷却方法将气态氢转化为液态氢, 在此过程中, 为延长液氢储存时间, 需要使用正仲氢转化催化剂将正氢转化为仲氢^[5]。

目前常用的正仲氢转化催化剂可分为三类: 铁基催化剂、铬基催化剂和其它催化剂^[6]。其中, 铬基催化剂催化效果最好, 但易中毒且不可逆, 因此应用较少; 铁基催化剂的活性虽然比铬基催化剂略差, 但其成本低, 失活后还能恢复活性, 且安全性能好, 因此应用较多。对于正仲氢转化机理有不同的解释^[7], 认同度最高的是 Wigner 磁性机理^[8], 即: 磁性催化剂的磁性中心与氢原子核之间存在非零磁矩的相互作用, 由此加快了氢的自旋转化过程。随着对液氢需求的不断增大, 新型催化剂如负载型和金属掺杂型催化剂的研究越来越多。Xu 等^[9]研究了不同元素掺杂 Fe_2O_3 的正仲氢催化转化性能。Das 等^[10]采用氧化铝负载的 LaFeO_3 钙钛矿作为催化剂, 研究了制备过程中负载量、镧铁比等变量对正仲氢自旋转化率的影响。Xu 等^[11]研究了正仲氢转换的流动传热性能, 定量评价了填充板翅式换热器的正仲氢转化率, 以及结构参数对正仲氢转换耦合流动和换热的影响。Donaubauer 等^[12]从动力学角度研究板翅式换热器的正仲氢催化转化, 结合热量、质量和动量传递的相关性以及最先进的状态方程, 开发并测试了逆流冷却、催化剂填充板翅式换热器的一维连续反应器模型。

尽管如此, 对于催化剂影响因素的研究, 仍鲜有报道。除此之外, 正仲氢转化催化剂的机械强度会严重影响催化剂的使用效果和寿命。在正仲氢反应器中, 由于流动气体的带动, 催化剂之间以及催

化剂与器壁之间互相摩擦, 会产生粉末, 增大流阻, 影响正仲氢转化效率。因此, 应在保证正仲氢转化催化剂转化率的前提下, 尽可能提高催化剂的机械强度。但目前大多数研究只关注催化剂的催化活性。

本研究利用沉淀法批量化制备铁基催化剂, 所得沉淀物通过干燥初步形成大颗粒, 然后粉碎并筛选, 获得合适粒径的正仲氢转化催化剂。利用气相色谱(GC)的热导检测器(TCD)研究了催化剂在液氢温区 77 K 下的催化活性, 分析了催化剂活化条件、干燥温度、颗粒尺寸、原料浓度比和掺杂元素等参数对催化活性和机械强度的影响, 并与进口催化剂(美国分子公司商品催化剂)的形貌、孔隙率、比表面积和磁化强度等进行了对比。

1 实验方法

1.1 材料制备

九水合硝酸铁(纯度 98%, 夏县运力化工有限公司); 氢氧化钠(纯度 98%, 山东滨化东瑞化工有限责任公司); 九水合硝酸铝(纯度 99.99%, 上海麦克林生化科技有限公司); 六水合硝酸铈(纯度 99.99%, 阿拉丁); 六水合硝酸钴(纯度 99.99%, 阿拉丁); 纯水由实验室二级纯水设备制备。

首先, 将一定量的铁盐和碱分别加入纯水中, 搅拌直至溶解形成溶液; 然后, 缓慢地将碱液滴入底部盛有铁盐的反应釜内, 不断搅拌反应, 直至反应液 pH 达到 9~10 时, 停止滴加碱液; 溶液继续搅拌反应 30 min, 然后老化 2~18 h。反复加纯水压滤洗涤产物, 直至滤液电导率 $\leq 150 \mu\text{S}/\text{cm}$, 钠离子含量 $\leq 10 \text{ mg}/\text{L}$, 且催化剂固体中钠含量 $\leq 1200 \text{ mg}/\text{kg}$ 。滤饼经烘箱干燥若干时长, 研磨筛分获得粒径为 420~841 μm (20~40 目)和 297~595 μm (30~50 目)的自制催化剂。催化剂主要成分为 Fe_2O_3 , 为了体现不同批次, 样品名称用编号表示以示区别。

1.2 性能表征

使用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, 日本)观察催化剂的表面微结构; 使用振动样品磁强计(VSM, Lakeshore 7307, 美国)分析催化剂的磁滞回线; 使用全自动 BET 比表面积分析测试仪(BET,

Quadasorb SI-MP, 美国)分析催化剂的比表面积和孔径;使用激光粒度仪(Masterizer 2000, 英国)测试催化剂的粒度分布;使用颗粒强度测定仪(DL5-50, 中国)测试催化剂的单颗粒破碎力值, 每组测试取 30 粒催化剂颗粒, 去掉最大值和最小值后求平均值。

催化活性测试的具体步骤如下: 首先将一定量的催化剂填充到转化柱内, 再将转化柱内催化剂置于烘箱中, 经高温抽真空或通氢气吹扫进行活化。其中, 进入测试装置内的原料氢气均需纯化, 以脱除水、O₂、CH₄、CO_x、N₂ 和挥发性有机杂质^[6], 防止催化剂中毒并减少对分析的影响。纯化后的氢气中氧的体积分数 < 10⁻⁶%, 氮的体积分数 < 10⁻⁵%^[13]。然后将转化柱冷却至室温, 原位转移至液氮容器内并降温至 77 K, 通入纯化后的氢气, 控制流速为 400~1200 mL/min, 进行正仲氢催化转化, 测试流程如图 1 所示。待转化反应结束和仪器稳定后, 每隔 5 min 采集一次试样进行分析, 共采集 3 次数据, 计算平均值得到仲氢含量。

2 结果与讨论

2.1 活化方法对催化活性的影响

催化反应特别是低温催化反应, 对催化剂表面和原料氢气要求非常高。水和空气等杂质如果不清除干净, 则会在液氮温度下发生凝聚而降低催化剂的催化活性^[4]。因此, 使用催化剂之前必须对其进行活化。Zhou 等^[2]详细考察了催化剂的活化气氛、活化时间和活化温度对催化性能的影响, 研究表明活化温度升高对催化剂的催化性能有显著影响, 但催化剂的活化温度不宜太高(> 160 °C), 否则会影响

催化剂的性能;而当活化温度较低时(110 °C), 适当延长活化时间(8 h), 催化性能将增强。因此, 根据最早有关活化方法的文献报道^[14]以及国外商用催化剂的使用说明, 为了进一步明确不同活化气氛下, 活化温度和活化时间对催化性能的影响, 分别采用 110 °C 抽真空 8 h、110 °C 氢气吹扫 8 h、160 °C 抽真空 16 h 和 160 °C 氢气吹扫 16 h 四种不同的活化方法, 通过研究催化活性以确定合适的活化方法。

在液氮温度氢气流速为 1200 mL/min 下进行催化活性测试, 结果如表 1 所示。为了便于比较, 设定在 110 °C 抽真空 8 h 的活化方法得到的催化转化仲氢含量相对值为 100%。当温度上升至 160 °C 且活化时间延长至 16 h 时, 催化剂活性显著提高。但相比抽真空的活化方法, 在相同条件下氢气吹扫的活化效果更好。采用 160 °C 氢气吹扫 16 h 活化催化剂, 催化转化的仲氢含量最高提高了 4.62%。研究表明, 较高活化温度和较长活化时间更有利于提高催化活性。而采用氢气吹扫的活化气氛, 可以有效去除催化剂表面吸附的杂质化合物, 使催化剂的孔隙通畅。同时, 氢气吹扫更有利于催化剂转化为反应所需的活性结构, 且不会影响催化剂物性, 催化效果更显著。需要注意的是, 催化剂的活化温度范围虽然很宽, 但应避免过热。因此, 本研究使用 160 °C 氢气吹扫 16 h 的活化方法开展催化活性研究。

2.2 干燥温度对催化活性和机械强度的影响

正仲氢转化催化剂的干燥温度对其成分具有一定的影响。催化剂未干燥时, 其中含有大量的结晶水, 没有丰富的微孔和大的比表面积, 催化活性很低;但如果干燥温度较高, 催化剂又会失活。干燥温度不同, 失水程度不同, 得到的活性成分也不同, 进而直接影响催化活性。因此, 选择合适的干燥温度, 才能获得催化效果最佳的催化剂活性成分。

当干燥温度低于 110 °C 时, 催化剂颜色不能由暗红色变为黑色, 即主要成分不是 Fe₂O₃。为确定适宜的干燥温度, 分别在 110、130、150 °C 下对催化剂进行干燥, 然后对机械强度及其在液氮温度氢气流速为 1200 mL/min 下的催化剂活性进行考察。如

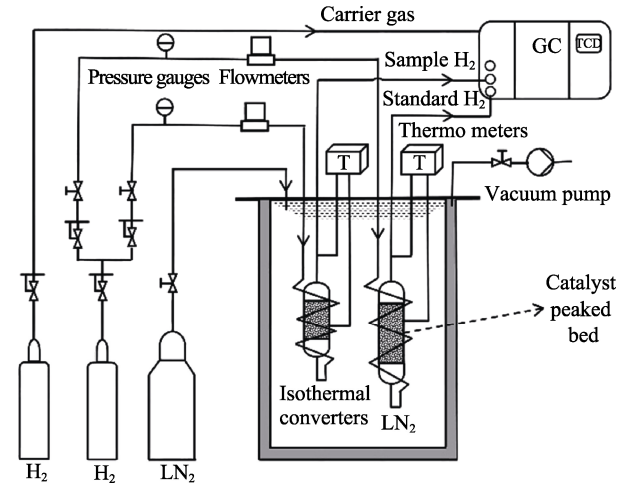


图 1 正仲氢催化转化测试流程图
Fig. 1 Flowchart of catalytic performance measurement for O-P catalyst

表 1 活化方法对催化活性和强度的影响		
Table 1 Effect of activation method on catalytic efficiency		
Activation ambience	Activation method	p-H ₂ content (relative value)/%
Vacuuming	110 °C for 8 h	100
Purging H ₂	110 °C for 8 h	102.26
Vacuuming	160 °C for 16 h	104.36
Purging H ₂	160 °C for 16 h	104.62

表 2 所示, 为了便于比较, 设定在 110 ℃ 下干燥的催化剂的催化转化仲氢含量相对值为 100%。当干燥温度为 130 ℃ 时, 催化转化仲氢含量相对值降低了大约 10%。继续升高温度至 150 ℃ 时, 催化转化仲氢含量相对值降低了大约 16%。

机械强度决定了催化剂颗粒在实际使用中耐气流冲刷致粉化的能力, 是除催化活性之外的另一个重要考察参数。本研究利用颗粒强度测定仪测试单颗粒破碎力值, 每组测试 30 粒并去除最大值和最小值, 以平均值作为催化剂的机械强度。由表 2 可知, 当干燥温度为 110 ℃ 时, 催化剂活性较高, 随着干燥温度升高, 催化剂活性明显降低, 但机械强度略有升高。这说明当干燥温度超过 110 ℃ 时, 未干燥成型的滤饼因收缩而变得坚硬紧实, 这会降低催化剂比表面积和改变孔结构, 进而影响催化活性。综合上述两种因素, 干燥温度选择 110 ℃ 为宜。

2.3 颗粒尺寸对催化活性的影响

催化剂颗粒的大小直接决定了催化剂的堆积密度以及与氢气接触的面积和时间, 因此催化剂的颗粒大小将影响催化活性。本研究中不同尺寸的催化剂是经干法制粒机粉碎制粒后, 通过筛网筛分获得。一方面, 干法制粒机的制粒速度较低(~100 r/min), 当粉碎腔室内网孔径<0.8 mm 时, 会出现堵网现象, 导致颗粒无法正常筛出; 另一方面, 如果粉碎腔室内网孔径过大, 将无法有效筛出目标粒度的颗粒, 从而大大降低产率。因此, 从实际应用和成本角度考虑, 选择 0.8、1.0 和 1.2 mm 的粉碎腔室内网孔径进行研究。

在液氮温度氢气流速为 1200 mL/min 下测试催化活性, 结果如表 3 所示。为了便于比较, 将粉碎腔室内网选择 ϕ 1.2 mm 和筛网选择 420~841 μ m 时所获得的催化剂催化转化仲氢含量相对值设定为 100%。当粉碎腔室内网选择 ϕ 1.0 mm, 筛网选择 297~595 μ m 时, 仲氢含量相对值提高至 103.72%; 当粉碎腔室内网选择 ϕ 0.8 mm, 筛网选择 297~595 μ m 时, 仲氢含量相对值进一步提高至 105.34%。通过激光粒度仪测试粒度分布, 此时催化剂的尺寸为 $d_{0.9}$ =712.1 μ m, 该粒度范围的催化剂既可以保证与氢气有充分的接触时间, 又具备合适的堆积密度使

表 2 干燥温度对催化活性和机械强度的影响
Table 2 Effect of drying temperature on catalytic efficiency and mechanical strength

Sample	Drying temperature/℃	Average compressive strength of particle/N	p-H ₂ content (relative value)/%
F3-1	110	3.27	100
F3-2	130	3.42	89.93
F3-3	150	3.51	84.17

表 3 颗粒尺寸对催化活性的影响
Table 3 Effect of particle size on catalytic efficiency

Sample	Aperture of crushing sieve/mm	Particle size/ μ m	p-H ₂ content (relative value)/%
F4-1	1.2	420~841	100
F4-2	1.0	297~595	103.72
F4-3	0.8	297~595	105.34

气体流通。因此, 粉碎腔室内网 ϕ 0.8 mm 和筛网 297~595 μ m 为催化剂的最优制粒成型工艺参数。

2.4 原料浓度比对催化活性和机械强度的影响

针对不同原料摩尔浓度制备的催化剂, 筛选 297~595 μ m 的颗粒尺寸, 测试其催化活性和机械强度。在液氮温度氢气流速为 1200 mL/min 下测试催化活性, 结果如表 4 所示。为了便于比较, 设定原料(铁盐:碱)浓度比为 0.189 时制备的催化剂的催化转化仲氢含量相对值为 100%, 同时测试其平均单颗粒破碎力值为 3.18 N。当原料(铁盐:碱)浓度比增加至 0.328 时, 同样测试条件下其仲氢含量升高至 101.93%, 平均单颗粒破碎力值为 4.14 N。继续增加浓度比至 0.646 时, 催化活性几乎不变但机械强度略有下降。因此, 当原料(铁盐:碱)浓度比为 0.328 时, 催化剂的催化活性和机械强度均较优。

2.5 掺杂元素对催化活性和机械强度的影响

催化剂将正氢转化为仲氢, 主要贡献来源于顺磁活性中心, 在铁基催化剂中掺入顺磁性物质可以促进催化剂内部磁无序, 从而改变氢原子核的自旋方向, 有望提高催化能力^[15]。常见的顺磁体为过渡金属和稀土金属的盐类及氧化物。加入结构性助剂有助于提高催化剂活性相的分散性, 从而提高催化速率。常见的结构性助剂为 Al₂O₃、SiO₂ 等无机氧化物^[16]。因此, 与 Fe 同一族的 Co 元素、稀土元素 Ce 以及 Al 元素作为掺杂元素, 有望提高 Fe 基正仲氢转化催化剂的性能。

本研究通过加入不同掺杂元素, 在液氮温度氢气流速为 1200 mL/min 下测试仲氢含量, 结果如表 5 所示。为了便于比较, 设定相同方法制备的未加掺杂

表 4 原料浓度比对催化活性和机械强度的影响
Table 4 Effect of concentration ratio on catalytic efficiency and mechanical strength

Sample	Concentration ratio of Fe ³⁺ :OH ⁻	Average compressive strength of particle/N	p-H ₂ content (relative value)/%
F7	0.189	3.18	100
F5	0.328	4.14	101.93
X14	0.646	3.99	102.00

表 5 掺杂元素对催化活性和机械强度的影响

Table 5 Effect of doping element on catalytic efficiency and mechanical strength

Sample	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore radius/nm	Average compressive strength of particle/N	p-H ₂ content(relative value)/%
FeCo _{0.05} O _x OH	67.315	12.85	3.30	114.79
FeCe _{0.05} O _x OH	204.105	4.42	3.07	120.55
FeAl _{0.2} O _x OH	238.322	2.84	4.75	122.91
FeCo _{0.05} Al _{0.2} O _x OH	242.901	2.97	3.43	124.44
FeCe _{0.05} Al _{0.2} O _x OH	243.463	2.91	3.62	124.94

元素的催化剂的催化转化仲氢含量相对值为 100%。考察发现加入 Al 元素可有效提高催化剂的机械强度;同时加入 Co(Ce)/Al 掺杂元素时,比表面积较高,孔径较小,由此获得的仲氢含量最高值提高了 24.44%(24.94%)。研究结果表明,合适的掺杂元素及比例可以有效地提高催化剂的催化活性和机械强度。

2.6 与进口催化剂催化活性对比

通过分析以上几种因素对催化活性的影响,在优选干燥温度、颗粒尺寸和原料浓度比的条件下,使用相同的活化方法对比分析自制催化剂与进口催化剂的性能。实验结果表明,自制催化剂颗粒尺寸为 $d_{90}=712.1\text{ }\mu\text{m}$,进口催化剂颗粒尺寸为 $d_{90}=820.5\text{ }\mu\text{m}$ 。如表 6 所示,在液氮温度和 400~1200 mL/min 的氢气流速下,自制催化剂的仲氢含量均比进口催化剂高。当氢气流速为 1200 mL/min 时,自制催化剂比进口催化剂的催化活性高 2.9%,显示出自制催化剂的优势。

2.7 与进口催化剂结构对比

本研究从结构角度分析比较自制催化剂与进口催化剂,以此分析催化活性差异的机理。

2.7.1 SEM 表面形貌分析

由图 2 催化剂的 SEM 照片可知,进口催化剂和自制催化剂均由无规则块状物堆积而成。但进口催化剂表面是由~50 nm 大小的颗粒组成,而自制催化剂表面是由~20 nm 大小的颗粒组成。更小的表面颗粒意味着更大的比表面积,这有利于氢气在表面的吸附和催化转化。

表 6 在不同 H₂ 流速下进口和自制催化剂颗粒尺寸与催化活性对比

Sample	Particle size, $d_{90}/\mu\text{m}$	p-H ₂ content (relative value)/%		
		400 mL·min ⁻¹	800 mL·min ⁻¹	1200 mL·min ⁻¹
Commercial catalyst	820.5	49.29	47.29	45.19
This work (F5)	712.1	49.46	48.05	46.49

2.7.2 BET 分析

进一步地,利用 BET 比表面积测试分析了两种样品的比表面积和孔径参数。由图 3 的测试结果可知,进口催化剂的比表面积为 146.693 m²/g,孔径为 21.667 Å;自制催化剂的比表面积为 213.712 m²/g,孔径为 19.175 Å。自制催化剂的比表面积比进口催化剂大 45.69%,且孔径比进口催化剂小 2.492 Å。结合 SEM 所示表面颗粒尺寸可知,样品表面上的小颗粒,会对比表面积的贡献较大。此外,较大的比表面积和较小的孔径对正仲氢催化转化有一定的促进作用,这与表 5 中的测试结果一致。

2.7.3 磁性能分析

根据催化剂的 Wigner 磁性机理^[8],具有一定磁性的颗粒可促进氢原子的自旋转化,从而有利于正氢向仲氢的转化。VSM 分析结果如图 4 所示,进口催化剂剩余磁化强度 $M_r=0.00784\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$,矫顽力 $H_c=3208.69\text{ A/m}$;自制催化剂剩余磁化强度 $M_r=0.00024\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$,矫顽力 $H_c=4984.21\text{ A/m}$ 。根据已有文献报道,催化剂性能与催化剂剩余磁化强度存在相关性,在反铁磁性物质中剩余磁化强度越小,催化剂催化性能越好。且同一形貌的产物,随着晶粒尺寸减小,剩余磁化强度逐渐减小,催化剂催化性能逐渐增加^[6],这与本研究结果分析一致。

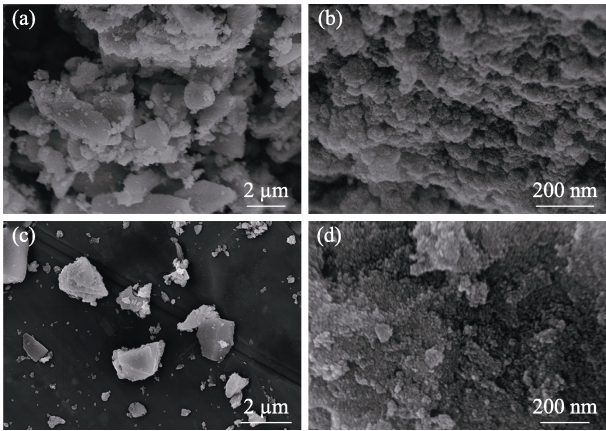


图 2 (a, b)美国进口样品和(c, d)自制样品的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of (a, b) commercial catalyst and (c, d) catalyst in this work

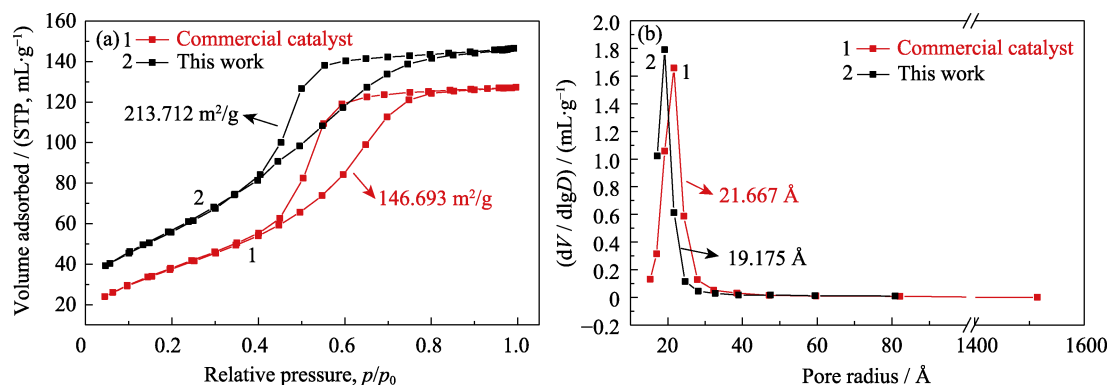


图 3 美国进口样品和自制样品的(a)比表面积以及(b)孔径

Fig. 3 (a) Specific surface areas and (b) pore radii of commercial catalyst and catalyst in this work

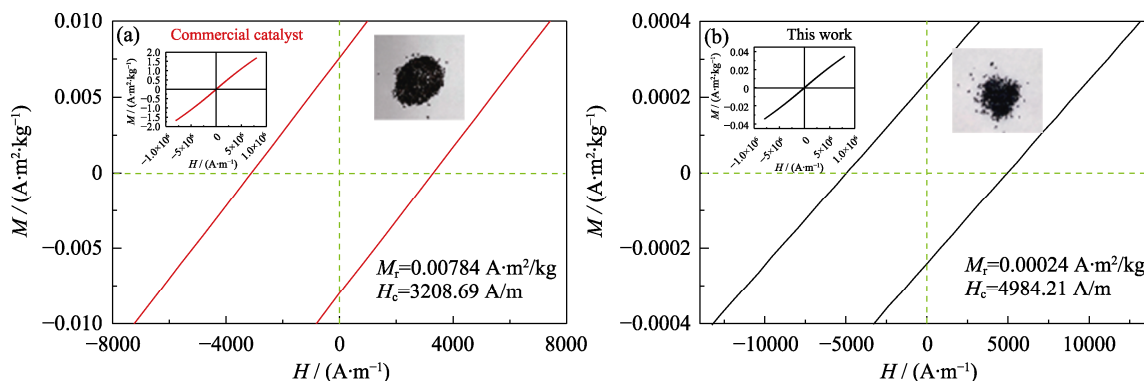


图 4 (a)美国进口样品和(b)自制样品的 VSM 分析

Fig. 4 VSM analyses of (a) commercial catalyst and (b) catalyst in this work

3 结论

本研究采用沉淀法批量化制备了正仲氢转化催化剂,研究了活化方法、干燥温度、颗粒尺寸以及反应条件等对催化活性和机械强度的影响,并通过引入掺杂元素优化了催化性能。结果表明:

1)对于自制的正仲氢转化催化剂,活化方法选择 160 °C 通氢气吹扫 16 h,所得到的催化剂具有较高的催化性能;

2)当选择原料(铁盐:碱)摩尔浓度比为 0.328,干燥温度为 110 °C,颗粒尺寸为 297~595 μm 时,所获得的自制催化剂具有较高的催化性能,且优于进口催化剂;

3)通过结构表征并与进口催化剂作对比,自制催化剂具有更小的颗粒尺寸、更大的比表面积和较小的剩余磁化强度,分析认为这是自制催化剂具有更高催化活性的主要原因;

4)当以合适的比例引入掺杂元素时,可以进一步提高自制催化剂的催化性能和机械强度。

参考文献:

[1] MUTHUKUMAR P, KUMAR A, AFZAL M, *et al.* Review on large-scale hydrogen storage systems for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48(85)**: 33223.
[2] ZHOU H, LI Z, LI M, *et al.* Study of activation methods for

ortho-para hydrogen catalysts in a small isothermal converter based on gas chromatography at LN₂ temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **55**: 55.
[3] RIAZ A, QYYUM M A, HUSSAIN A, *et al.* Significance of ortho-para hydrogen conversion in the performance of hydrogen liquefaction process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48(68)**: 26568.
[4] WAN C, ZHU S, SHI C, *et al.* Numerical simulation on pressure evolution process of liquid hydrogen storage tank with active cryogenic cooling. *International Journal of Refrigeration*, 2023, **150**: 47.
[5] 杨晓阳, 杨昌乐. 正仲氢转化催化剂性能研究. 化学推进剂与高分子材料, 2018, **16(3)**: 79.
[6] 朱楠. 氢正仲转化用铁基催化剂的制备与催化性能研究. 北京: 北京化工大学硕士学位论文, 2019.
[7] FUKUTANI K, SUGIMOTO T. Physisorption and ortho-para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces. *Progress in Surface Science*, 2013, **88(4)**: 279.
[8] WIGNER E. Concerning the paramagnetic conversion of para-ortho hydrogen. III. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie*, 1933, **23(1/2)**: 28.
[9] XU H, WANG J, HAN Y, *et al.* Effect of unpaired electron number elements (Al, Cr, Mn) doping in Fe₂O₃ on ortho to para hydrogen conversion at 77 K. *Journal of Energy Storage*, 2023, **74**: 109512.
[10] DAS T, KWEON S C, NAH I W, *et al.* Spin conversion of hydrogen using supported iron catalysts at cryogenic temperature. *Cryogenics*, 2015, **69**: 36.
[11] XU P, LEI G, XU Y, *et al.* Study on continuous cooling process coupled with ortho-para hydrogen conversion in plate-fin heat exchanger filled with catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47(7)**: 4690.
[12] DONAUBAUER P J, CARDELLA U, DECKER L, *et al.* Kinetics and heat exchanger design for catalytic ortho-para hydrogen conversion during liquefaction. *Chemical Engineering & Technology*, 2019, **42(3)**: 669.
[13] ZHUZHGOV A V, KRIVORUCHKO O P, ISUPOVA L A, *et al.* Low-temperature conversion of ortho-hydrogen into liquid para-hydrogen: process and catalysts. Review. *Catalysis in Industry*, 2018, **10(1)**: 9.
[14] WEITZEL D H, PARK O E. Iron catalyst for production of liquid para-hydrogen. *Review of Scientific Instruments*, 1956, **27(1)**: 57.
[15] SNADIN A V, CHUKLINA N O, KIRYUTIN A S, *et al.* Magnetic field dependence of the para-ortho conversion rate of molecular hydrogen in SABRE experiments. *Journal of Magnetic Resonance*, 2024, **360**: 107630.
[16] XU H, BI S, XUE M, *et al.* Amorphous cobalt iron oxide nanoparticles with high magnetization intensity for spin conversion of hydrogen at 77 K. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48(81)**: 31643.