

自研正仲氢转化催化剂的催化测试分析及批量制备工艺优化

李 娜¹, 魏 进¹, 曹锐霄^{1,2}, 刘 玉¹, 黄贵文¹, 肖红梅¹

(1. 中国科学院 理化技术研究所, 低温科学与技术全国重点实验室, 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。近年来, 研究大多聚焦于提升现有体系的低温催化活性, 而准确测量仲氢含量则是研究的基础。目前仅有少数研究以及相关行业标准对仲氢分析的测试精度与可靠性进行报道。除此之外, 批量生产的相关工艺研究报道仍是少之又少, 而在此基础上通过工艺优化指导批量催化剂的生产对于打破进口依赖尤为重要。本研究从正仲氢转化催化剂的催化测试分析和批量制备工艺优化两方面进行探讨。首先证明了所研制的测试平台获得的实验结果稳定性好、测量精度高, 在此基础上通过催化性能和机械强度的综合对比, 确定了产率最大化的最优批量生产工艺组合, 并通过低温活化再激活、粒径优化、二次洗涤等操作, 对批量制备工艺进行优化, 获得了催化活性更优的催化剂产品。结果表明, 自研催化剂 2#样品(直接粉碎经 0.8 mm 筛网筛分、二次洗涤并低温活化)在空速为 1.2 L/(min·mL)条件下的催化性能比进口催化剂高约 3.4%, 相应的转化率和反应速率常数 k 分别比进口催化剂高约 7.42%和 25.78%。本研究证明了通过批量化制备亦能获得性能优异的正仲氢转化催化剂, 为国产化替代提供了重要的应用支撑。

关 键 词: 正仲氢转化; 催化剂; 测试分析; 低温催化活性; 批量生产工艺

中图分类号: TQ426 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)05-0645-08

Self-developed Ortho-para Hydrogen Conversion Catalyst: Catalytic Testing and Optimization of Batch Preparation Process

LI Na¹, WEI Jin¹, CAO Ruixiao^{1,2}, LIU Yu¹, HUANG Guiwen¹, 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-para hydrogen conversion catalyst (OPC) is one of the key materials in large-scale hydrogen liquefaction projects. In recent years, research primarily focuses on enhancing low-temperature catalytic activity of existing systems, while accurate measurement of para-hydrogen content has become the foundation of such studies. However, only a limited number of studies and relevant industry standards have reported the testing accuracy and reliability of para-hydrogen analysis, and the optimization of batch preparation process, all of which could not meet the requirement of domestic industrial development to reduce reliance on imported catalysts. This study explores both

收稿日期: 2025-09-26; 收到修改稿日期: 2025-11-26; 网络出版日期: 2026-01-06

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB4000700); 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); 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

catalytic testing analysis and optimization of mass production processes for OPC, demonstrates the stability and high measurement accuracy of the experimental self-developed testing platform, and identifies the optimal mass production process combination to maximize yield through comprehensive comparison on catalytic performance and mechanical strength. Furthermore, process optimizations such as low-temperature activation, particle size optimization and secondary washing are implemented to produce catalysts with superior catalytic activity. The results show that the self-developed catalyst 2# with primary crushing, sieving through a 0.8 mm sieve, washing and low-temperature activation exhibits approximately 3.4% higher catalytic performance than imported catalysts at a space velocity of 1.2 L/(min·mL), with corresponding conversion rate and reaction rate constant (k value) approximately 7.42% and 25.78% higher, respectively. This study provides a kind of self-developed catalyst with excellent performance for domestic substitution through optimizing batch preparation.

Key words: ortho-para hydrogen conversion; catalyst; testing analysis; low-temperature catalytic activity; batch preparation process

氢能作为实现碳中和目标的核心清洁能源载体,其高效液化存储与运输是规模化应用的关键瓶颈^[1-2]。在液氢制备中,氢分子的“正-仲”转化扮演着决定性角色。氢分子存在核自旋取向不同的正氢(o-H₂, 平行自旋)与仲氢(p-H₂, 反平行自旋)两种自旋异构体。常温下,正仲氢以约 3 : 1 的 Boltzmann 分布平衡共存。然而,在液氢的沸点温度(20.3 K)下,热力学稳定态几乎全部是仲氢。若氢气液化前未充分转化为高含量仲氢(通常要求>95%),在液氢储运过程中将持续发生缓慢的“正-仲”转化,并伴随大量转化热释放^[3]。在 30 K 以下低温时,转化热几乎保持恒定(706 kJ/kg)^[4],并且大于液氢的气化潜热(447 kJ/kg)。据报道,在无漏热的情况下,标准液氢在一天内释放的转化热可蒸发掉 18%的液氢^[5-6],这将严重威胁液氢系统的安全性及经济性。因此,利用高效、稳定的正仲氢转化催化剂,在氢气预冷至液化温度前的低温区(通常 30~77 K)实现快速、近完全的“正-仲”转化,是液氢规模化应用的必备条件^[7]。

目前,工业级和实验室研究中的正仲氢转化催化剂主要基于四大体系。(1)铁基催化剂,如 Fe₂O₃·H₂O、Fe₃O₄、Fe(OH)₃、FeOOH 等^[8-9]。铁基催化剂成本较低、活性高,但低温活性与稳定性常难以兼顾,易受杂质气体(如 O₂、H₂O)毒化。当前,氢液化器和超导等液氢系统仍然主要采用铁基催化剂作为正仲氢转化的催化剂。国内使用较广泛的是美国 Molecular Products Limited 公司生产的商用正仲氢转化催化剂 Ionex®。(2)镍基/铬基催化剂^[10-11]。与铁基催化剂相比,镍基/铬基催化剂具有更高的催化效率。但其活化后与空气接触时易产生自燃,导致不可逆失活。由于氢易燃性和镍基/铬基催化剂自

燃性的冲突,将其用于正仲氢转化的实际应用较少^[12]。(3)活性炭/碳材料催化剂。其活性通常源于表面吸附的氧或含氧官能团,以及可能存在的微量金属杂质(如铁)或结构缺陷。活性炭作为载体承载金属或金属氧化物催化剂(如 Fe₂O₃/活性炭),形成高活性复合催化剂。但其机械强度低、易粉化,且在长期循环使用中因微孔堵塞易导致活性衰减。在液态氧作为磁性催化剂条件下,封装在富勒烯 C₆₀ 内部的 H₂(H₂@C₆₀)也可以在 77 K 下发生正仲氢的可逆转化^[13]。(4)其他类型催化剂。贵金属催化剂,如 Cu、Ag、Au 等均表现出显著的催化活性^[14-15],并且催化活性随着元素序号的增加而提升。金属有机框架(MOFs)催化剂具有比表面积大、孔道结构可调、活性位点高度均匀分散等独特优势,是近年来的研究热点^[16]。尤其是 Ni-MOF-74 展现出更高的催化效率,其活性比工业常用催化剂高 145 倍^[17],但其在低温、氢气环境下可能存在结构不稳定问题。

近年来,研究大多聚焦于提升现有催化剂体系的低温活性与长效稳定性,仲氢含量的准确测量则成为研究的基础。尽管如此,当前已有的关于仲氢含量测试的相关研究中,仅有少数工作以及相关行业标准对仲氢分析的测试精度与可靠性进行报道。通常采用的分析方法有蒸汽压和热导率测量法。国家标准《GB/T 40045—2021 氢能汽车用燃料液氢》采用热导率测量法对液氢蒸汽进行仲氢含量分析。该标准规定对待测样品进行连续采样,直至两次相邻的采样分析结果的相对标准偏差(RSD)<5%,即取这两次测定的平均值作为仲氢含量数据。然而,这种偏差相对较大,通过相关的流程优化和更严格的实验操作可以实现更精确的分析结果。

除此之外, 尽管目前国内部分单位包括中国科学院大连化学物理研究所^[18-21]、北京航天试验技术研究所^[22-23]、同济大学^[24-26]、宁波大学^[16]等均开展了自研正仲氢转化催化剂的研究, 但对于批量制备的工艺研究报道仍是少之又少, 而在此基础上通过工艺优化指导批量催化剂的生产对于打破进口依赖显得尤为重要。虽然实验室制备方法多种多样, 但批量化生产中的稳定性、产率问题尚未解决, 并且工艺一致性差, 导致批次间活性差异较大(RSD>5%)。在国内, 规模化生产技术仍很不成熟。

因此, 本研究旨在对正仲氢催化剂催化转化性能综合测试平台的测试可靠性进行验证; 在此基础上, 探寻优化批量制备工艺的方法, 以改善当前存在的批量制备活性差和产率低等问题。本研究可为高性能正仲氢转化催化剂的自主批量生产与优化提供理论参考和技术支撑, 助力中国抢占液氢时代的科技制高点。

1 实验方法

1.1 材料制备

样品制备主要参考本团队前期工作^[27]。本工作中, 为了提高产率, 同时采用 0.8 和 1.0 mm 的粉碎网, 分别通过一次粉碎和二次制粒(筛分机筛分小

于 0.315 mm (50 目) 的粉末, 通过制粒机再次制粒)获得目标粒径的自研催化剂。用纯水进一步洗涤测试样品, 以去除催化剂表面和孔隙内吸附的杂质。同时, 与未洗涤的样品对比。对得到的系列样品进行催化性能测试和对比, 具体样品信息如表 1 所示。

1.2 测试流程

测试流程如图 1 所示。原料气采用纯度为 99.999% 的瓶装高纯氢气, 通过减压阀减压至 1 MPa, 然后通过纯化器(置于液氮杜瓦罐中)进一步纯化原料气。纯化后的气体通过两路流量计, 分别进入制冷机冷头上的测试样品催化转化柱和对照样品催化转化柱。其中, 测试样品催化转化柱为四根并排的测试路, 可以同时 对四组催化剂样品进行测试, 每路 填充 1 mL 催化剂。对照样品催化转化柱为一根对 照路, 填充 4~5 mL 催化剂。将制冷机冷头预冷至 77 或 21 K, 控制对照路流量为 300~500 mL/min 以 保证达到“正-仲”转化平衡状态, 并以此做标准曲 线。标定完成后控制测试系统流量为 400~ 1600 mL/min, 经过转化柱的压力为 0.1~0.2 MPa, 以此进行正仲氢催化转化。流出转化柱的氢气通过 热式质量流量计控制, 定量进入气相色谱仪进行分 析测试。具体实验工况参数见表 2。

表 1 自研催化剂制备参数
Table 1 Preparation parameters of self-developed catalysts

Sample	Aperture of crushing sieve/mm	Particle size/mm	Granulation and post-processing technology	Secondary activation process
Commercial catalyst	/	0.315–0.600 (30–50 mesh)	/	/
1#	1.0	0.315–0.900 (20–50 mesh)	Primary crushing, washing	With low-temperature activation
2#	0.8	0.315–0.900 (20–50 mesh)	Primary crushing, washing	With low-temperature activation
3#	1.0	0.315–0.900 (20–50 mesh)	Secondary granulation, washing	With low-temperature activation
4#	0.8	0.315–0.900 (20–50 mesh)	Secondary granulation, washing	With low-temperature activation
5#	0.8	0.315–0.900 (20–50 mesh)	Without washing	/
6#	0.8	0.315–0.600 (30–50 mesh)	Primary crushing, washing	Without low-temperature activation
7#	0.8	0.315–0.900 (20–50 mesh)	Primary crushing, washing	Without low-temperature activation
8#	1.0	0.315–0.600 (30–50 mesh)	Secondary granulation, washing	Without low-temperature activation
9#	1.0	0.315–0.900 (20–50 mesh)	Secondary granulation, washing	Without low-temperature activation

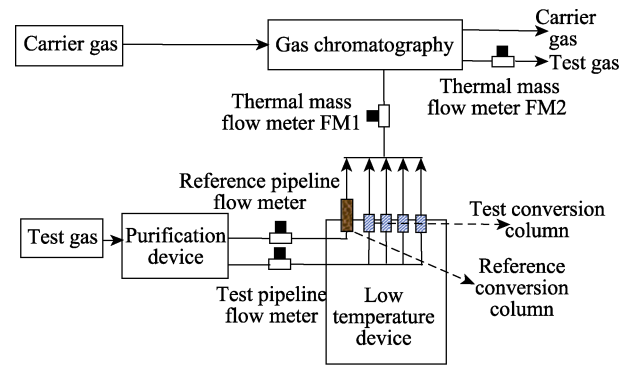


图 1 正仲氢催化转化实验装置及测试流程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup and testing process for the catalytic conversion of ortho-para hydrogen

表 2 实验工况参数

Table 2 Experimental operating parameters

Parameter	Control sample	Test sample
Inner tube diameter	φ12.1 mm	φ8.9 mm
Working pressure	0.1–0.2 MPa	0.1–0.2 MPa
Hydrogen flow rate	0.3–0.5 L/min	0.4–1.6 L/min
Test section length	65 mm	32 mm
Catalyst packing volume	4–5 mL	1 mL

载气亦采用 99.999% 的高纯氢气, 载气路未设置纯化, 减压至 0.4 MPa 后进入气相色谱仪, 载气流量为 20 mL/min。采用福立 F80 气相色谱仪, 测试色谱柱温度 308 K, 色谱柱选用 5A 分子筛(0.18~0.28 mm (60~80 目), 2 mm×2 m), 检测器选用热导检测器(TCD), 温度设定为 353 K。测试程序设定为 2 min 一个周期, 每次测试结束后间隔 3 min, 再进行下一次测试, 直到对应流量下的峰面积基本保持不变, 即 $RSD < 1\%$ 时默认数据稳定。每个样品共采集 3 次数据, 计算平均值得到仲氢含量(本研究仲氢体积分数、质量分数、摩尔分数数值均相同)。RSD 的计算公式如下:

$$RSD = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} / \bar{x} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\bar{x}$ 为所分析数据 x_i 的平均值, n 为测试次数。

1.3 材料表征

使用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, 日本)观察催化剂的表面微观形貌; 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, 每组分析 30 粒催化剂, 去掉最大值和最小值后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 测试流程优化

若仅按照国家标准 GB/T 40045—2021 进行取样测试, 结果偏差会比较大($RSD < 5\%$)。为提高测试结果的准确性及可靠性, 本研究对取样过程和采样条件进行了更加严格的规定。除了在设备中增加一支热式质量流量计对取样的氢气流量进行严格控制外, 在测试过程中每组待测氢气样品之间间隔 3 min, 以保证取样管中的气体得到充分置换, 并确保每次色谱分析结果的峰面积 $RSD < 1\%$ 。具体流程如下。

将装有催化剂的转化柱放入 433 K 真空烘箱中, 抽真空活化 16 h, 对于低温活化再激活的样品在完成前序活化后继续在 77 K 下用氢气吹扫 3 h。测试气按照如图 2 所示的流程进气。经过气相色谱仪时, 减压阀 PV1 调节进入热式质量流量计 FM1 的压力, FM1 用来控制进入 TCD 的流量, 设定为 18 mL/min, 通过微调阀 NV1 可以微调进入 FM1 的流量, 然后进行色谱测试。热式质量流量计 FM2 是流出 TCD

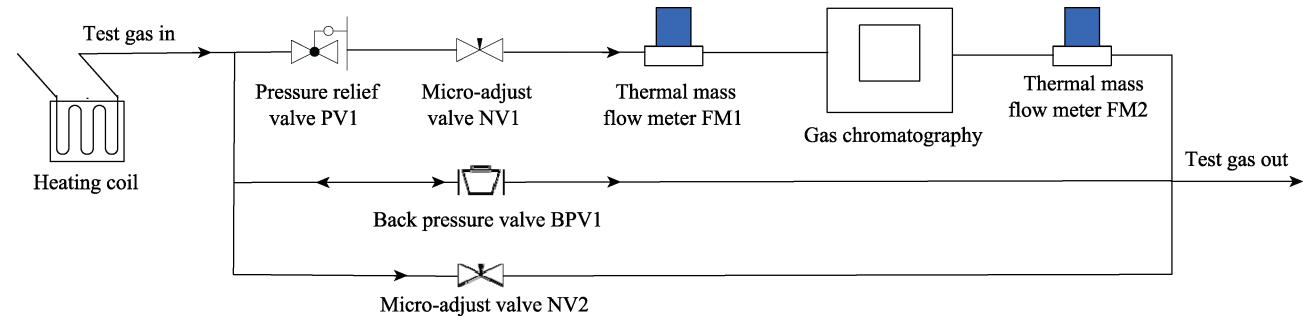


图 2 测试气进入气相色谱前的流程示意图
Fig. 2 Schematic diagram of testing gas flow process before entering into the gas chromatography

的流量。其中,背压阀 BPV1 具有背压作用,对进入减压阀 PV1 的气体进行背压。微调阀 NV2 用于稳定进入减压阀 PV1 的压力,对于超流的部分通过微调阀 NV2 调节。

为了对比不同标准曲线标定的准确性,分别利用两点法(21、298 K)和三点法(21、77、298 K)建立标准曲线。对于对照样品催化转化柱,5 mL 催化剂对应 0.3~0.5 L/min 的流量视为饱和催化流量。为了提高标准曲线稳定性,选择 0.3、0.4、0.5 L/min 三个流量进行测试,计算峰面积平均值。表 S1 为不同温度和流量下三次平行测试的平均峰面积、RSD 和平衡仲氢含量。在 298 K 时,由于氢气中含有少量氧气和氮气,氧气峰会影响基线找平,从而影响积分导致平均峰面积不稳定。因此,该温度下选择 0.3 L/min 流量下的积分值,即 298 K 温度下的平均峰面积修正为 0.3 L/min 流量下的平均值。此时,三个温度下的峰面积标定值所对应的 RSD 均小于 1%。

通过三点法和两点法绘制的标准曲线及拟合的线性回归方程如图 3 所示。在构建回归方程后,还需对模型的拟合优度进行评价。模型的拟合优度检验指标为决定系数 R^2 ,该系数表示回归平方和在总平方和中所占的比例。 R^2 的取值范围为 0~1,通常认为当 $R^2 > 0.8$ 时,该模型具有较好的拟合优度。从

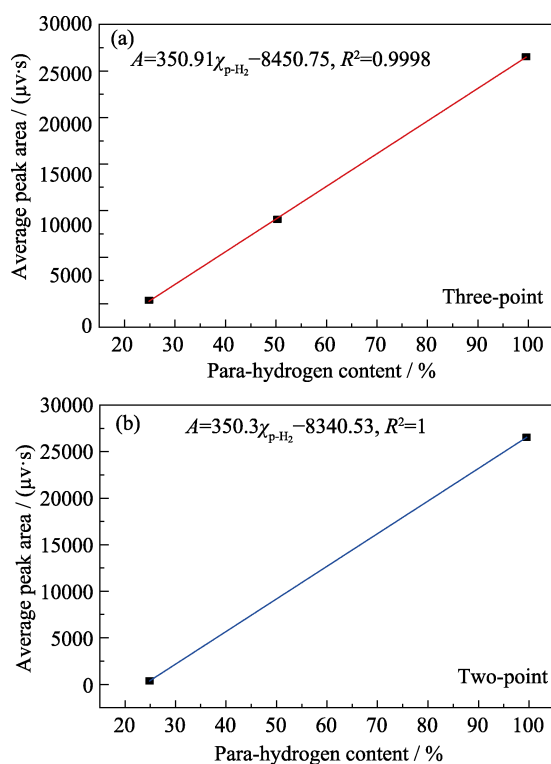


图3 (a)三点法和(b)两点法标准曲线及拟合的线性回归方程
Fig. 3 Standard curves and fitted linear regression equations using (a) the three-point method and (b) the two-point method

图3可以看出,三点法对应的 $R^2 = 0.9998$,说明回归模型的拟合程度较好。

随后,在绘制的标准曲线基础上,利用自搭建系统测试了不同样品在 77 K、0.4~1.6 L/min 流量下的峰面积,每次测试均待峰值完全稳定后取点,并连续取点三次,求平均值,结果如表 S2 所示。可以看出 RSD 均小于 0.7%,远小于国家标准规定的可取样峰面积 RSD。偏差分析结果表明,采用本研究优化的测试流程和测试平台进行仲氢含量分析得到的测试结果稳定可靠。

2.2 仲氢含量分析

分别利用三点法和两点法对不同样品在不同流量下的仲氢含量进行计算,如表 S3 和图 4 所示。其中,三点法 R^2 (0.9998)略低,却能反映数据的重复性、离散程度及线性稳定性,且符合标准曲线需要多点验证的科学要求。因此,本研究选择三点法标准曲线计算仲氢含量。

结果表明,2#样品即直接粉碎经 0.8 mm 筛网筛分的催化效果最好,而 3#样品即二次成型制粒经 1.0 mm 筛网筛分次之。二者在氢气流量 1.2 L/min 时的仲氢含量分别为 47.62%和 47.58%,比美国进口样品高约 3.4%和 3.3%。考虑到实际生产和应用,

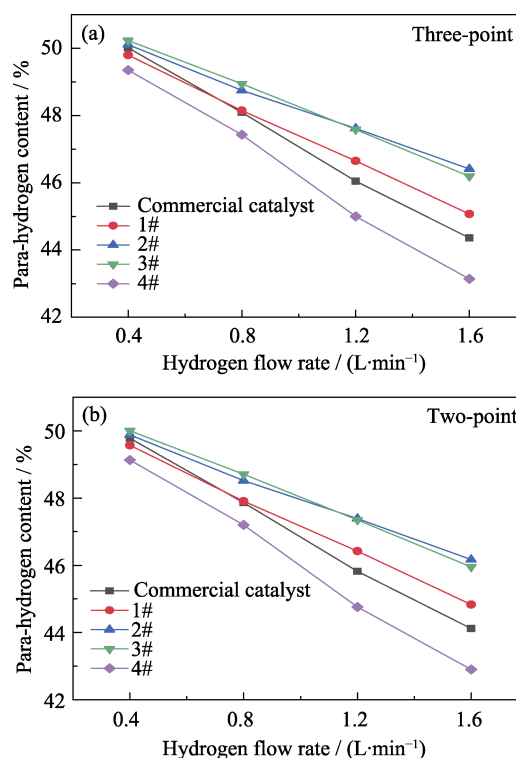


图4 (a)三点法和(b)两点法计算不同样品在 77 K 时的催化转化仲氢含量

Fig. 4 Para-hydrogen contents of different samples at 77 K calculated by (a) the three-point method and (b) the two-point method

为了提高批量生产产率,对直接粉碎遗留的细粉进行二次成型造粒是十分必要的,且催化性能测试结果表明该操作未影响应用性能。同时,由图 4 可以看出,与进口样品相比,自研样品 1#~3#随着流量增大下降更缓慢,体现了自研催化剂对流量变化更好的适应性。

实际应用中,除了催化性能,还应重点关注机械强度,为此测试了不同样品的单颗粒破碎力值。如图 5 所示,二次成型制粒经 1.0 mm 筛网筛出的 0.315~0.900 mm (20~50 目)催化剂颗粒的机械强度最高。综合催化性能和机械强度,并考虑批量制备中的产率最大化,选择一次粉碎经 0.8 mm 筛网筛分和二次成型制粒经 1.0 mm 筛网造粒的组合为最优。

2.3 反应速率常数对比

按照三点标定法计算反应速率常数 k 和转化率,计算公式如下^[28]:

$$k = \frac{G(1 - X_e)}{V_c} \ln \frac{X_0 - X_e}{X - X_e} \quad (2)$$

$$\text{Catalytic conversion rate} = \frac{X - X_0}{X_e - X_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, k 是反应速率常数, mol/(L·s); G 是氢气流量,

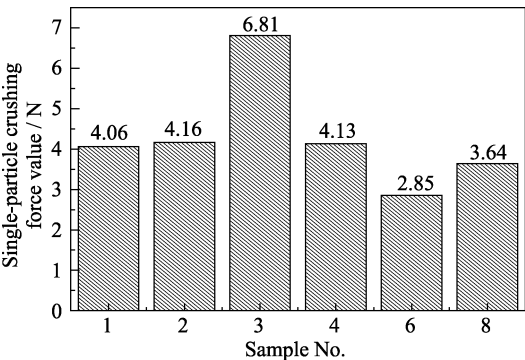


图 5 不同样品的单颗粒破碎力值
Fig. 5 Single-particle crushing force values of different samples

mol/s; V_c 是催化剂体积, L; X_0 是初始反应正氢含量; X_e 是平衡时正氢含量; X 是反应后正氢含量。

计算得到的不同样品的反应速率常数 k 和催化转化率如表 3 所示。根据美国 Molecular 公司提供的进口正仲氢催化剂说明书,其在 77 K 温度和 1.2 L/(min·mL)空速下可将正氢等温转化至仲氢含量 46.5%的混合氢,以此计算 k 为 0.8535 mol/(L·s)。利用本研究的测试平台,在该条件下,经美国进口催化剂转化后的仲氢含量实测值为 46.05%(三点法)和 45.82%(两点法),由三点法计算出 k 为 0.8033 mol/(L·s)。与之相比,自研催化剂 1#、2#、3#样品的 k 分别为 0.8716、1.0104、1.0037 mol/(L·s),均高于美国进口样品,且 2#、3#样品比美国进口催化剂说明书中的理论计算 k 高。特别地,在氢气流量 1.2 L/min (空速 1.2 L/(min·mL))条件下,2#样品的 k 和转化率分别比美国进口样品高 25.78%和 7.42%,证明了本研究批量制备的自研催化剂的性能优越性。

2.4 催化剂批量制备的工艺优化

2.4.1 低温活化再激活

目前,对催化剂的活化通常为在氢气或真空氛围条件下加热若干小时(高温活化)。本研究发现,在高温活化的基础上,通过增加低温活化,可实现对催化剂的进一步激活,提高催化性能。本研究对 1#样品进行了两次低温活化(77 K, 3 h 氢气吹扫)测试,随着低温活化次数的增加,仲氢含量随之升高。如图 6 所示,当氢气流量为 1.2 L/min 时,催化转化仲氢含量由低温活化前的 42.69%上升到低温活化 6 h 的 46.65%,提高了 9.3%。初步分析认为,在高温活化阶段主要去除的杂质是吸附的水汽,而低温活化可以将其余杂质通过晶态转变进一步去除,由此大大提高了催化剂的活性。经核算成本和效益,该工艺优化可使每毫升催化剂的综合效益提升 28.4%。

表 3 不同样品的反应速率常数 k 和催化转化率(三点法)

Table 3 Reaction rate constant (k) and catalytic conversion rates of various samples by the three-point method

Hydrogen flow rate/ (L·min ⁻¹)	Calculation parameter	Commercial catalyst	1#	2#	3#	4#
0.4	k value/(mol·(L·s) ⁻¹)	0.6697	0.5881	0.7330	0.8825	0.4920
	Catalytic conversion rate/%	98.86	98.03	99.25	99.72	96.26
0.8	k value/(mol·(L·s) ⁻¹)	0.7313	0.7396	0.8375	0.8767	0.6531
	Catalytic conversion rate/%	91.31	91.54	93.90	94.65	88.71
1.2	k value/(mol·(L·s) ⁻¹)	0.8033	0.8716	1.0104	1.0037	0.7041
	Catalytic conversion rate/%	83.28	85.64	89.46	89.30	79.15
1.6	k value/(mol·(L·s) ⁻¹)	0.8706	0.9468	1.1240	1.0911	0.7587
	Catalytic conversion rate/%	76.63	79.43	84.70	83.83	71.83

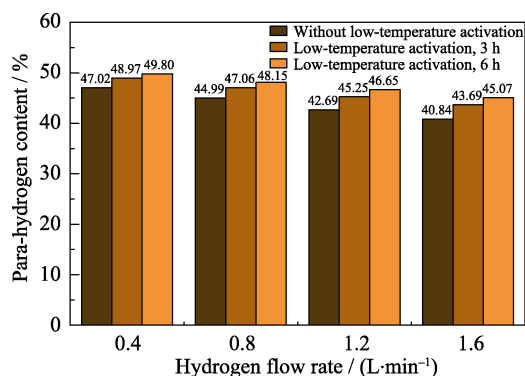


图6 低温活化对1#样品催化转化仲氢含量的影响

Fig. 6 Effect of low-temperature activation on the catalytic conversion of para-hydrogen content for sample 1#

2.4.2 粒径优化

根据表 S3 的结果, 2#、3#样品的催化效果最好, 因此, 针对这两组样品, 测试了不同粒径催化剂的催化性能。从图 7 可以看出, 当成型工艺相同时, 催化剂颗粒尺寸为 0.315~0.600 mm (30~50 目)的催化效果更好(6#与 7#、8#与 9#对比)。这是因为颗粒尺寸减小, 比表面积增大(例如, 由 0.315~0.900 mm (20~50 目)的 89.446 m²/g 提高至 0.315~0.600 mm (30~50 目)的 102.659 m²/g), 此时暴露的活性位点增多。当对比相同粒径的催化剂时, 一次粉碎过 0.8 mm 筛网的效果比二次制粒过 1.0 mm 筛网的效果好(6#与 8#、7#与 9#对比), 这与 2#和 3#样品的对比结果一致。但仅对比二次制粒的催化剂, 选用 1.0 mm 筛网粉碎优于 0.8 mm (3#与 4#对比), 说明影响催化剂活性的因素不只是颗粒大小。经核算成本和效益, 该工艺优化可使每毫升催化剂的综合效益提升 21.3%(针对 6#与 8#)。

2.4.3 洗涤处理

本研究发现, 通过进一步洗涤再干燥, 可去除表面吸附的杂质(催化剂细粉), 如图 8 所示。粉碎后催化剂粉末吸附在其表面活性位点上, 直接屏蔽了

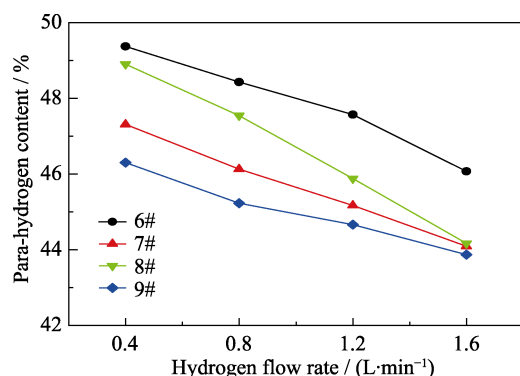


图7 粒径对催化性能的影响

Fig. 7 Effect of particle size on the catalytic performance

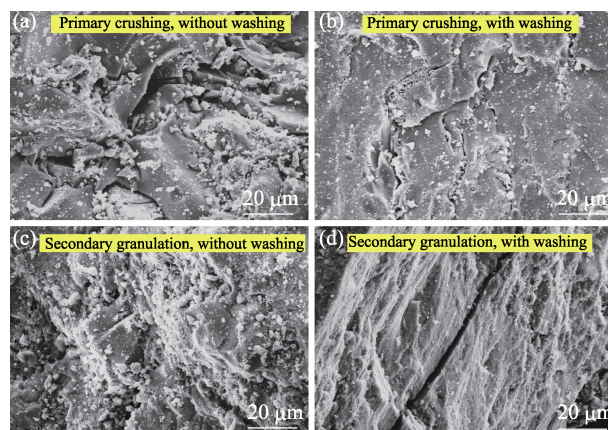


图8 (a, b)一次粉碎和(c, d)二次造粒后(a, c)未洗和(b, d)已洗样品的 SEM 形貌对比图

Fig. 8 SEM morphology comparison of the prepared samples (a, c) before and (b, d) after washing following (a, b) primary crushing and (c, d) secondary granulation

H₂ 分子的接触。通过洗涤可以有效去除吸附的粉尘, 暴露被掩盖的活性位点, 同时有助于疏通 H₂ 分子的扩散路径, 减小内扩散阻力, 使催化剂表面能得到充分利用, 提升整体催化效率。即洗涤的核心作用是“净化”和“疏通”, 确保活性位点能够充分发挥作用, 并充分暴露催化剂固有的内部表面。采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller)法测试洗涤前后同一批催化剂, 发现其比表面积提高 4.4%(由 98.354 m²/g 增大至 102.659 m²/g), 相应的催化性能进一步提升 5.9%(相同反应参数和干燥工艺下, 77 K 和氢气流量 1.2 L/min 时出口仲氢含量由 45.88% 提高至 48.59%)。经核算成本和效益, 该工艺优化可使每毫升催化剂的综合效益提升 34.6%。

3 结论

本研究从正仲氢转化催化剂的催化测试分析和批量制备工艺优化两方面进行了探讨。首先, 分别利用三点法和两点法建立标准曲线, 并验证仲氢分析的测试精度与可靠性; 其次, 优化批量制备工艺以及通过工艺优化指导批量催化剂的产率和性能提升。主要结论如下。

(1) 采用本研究研制的测试平台对不同工艺获得的自研正仲氢转化催化剂的催化性能进行了评价。结果表明, 测试结果的 RSD 均小于 1%, 远优于国家标准要求, 说明采用本研究研制的测试平台获得的实验结果稳定性好、测量精度高。

(2) 综合催化性能和机械强度, 并考虑批量制备中的产率最大化, 选择一次粉碎经 0.8 mm 筛网筛分

和二次成型经 1.0 mm 筛网造粒的工艺组合为最优。

(3) 在空速为 1.2 L/(min·mL)条件下, 自研 2#催化剂的催化性能比进口催化剂高约 3.4%, 相应的转化率和反应速率常数 k 分别比进口催化剂高约 7.42% 和 25.78%。证明了即使批量制备, 亦能获得性能优异的自研催化剂, 为国产化替代提供了应用支撑。

(4) 通过低温活化再激活、粒径优化、二次洗涤, 均能优化批量制备工艺, 从而获得催化活性更优的催化剂。经分析, 进一步去除杂质导致的比表面积增大和有效活性位点增多是催化活性提升的内在机制。同时, 每毫升催化剂对应的综合效益可提升 21.3%~34.6%。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250373> 查看。

参考文献:

- [1] XU P, WEN J, LI K, *et al.* Review of the continuous catalytic ortho-para hydrogen conversion technology for hydrogen liquefaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **62**: 473.
- [2] 唐璐, 邱利民, 姚蕾, 等. 氢液化系统的研究进展与展望. 制冷学报, 2011, **32**(6): 1.
- [3] YIN L, JU Y L. Review on the design and optimization of hydrogen liquefaction processes. *Frontiers in Energy*, 2020, **14**(3): 530.
- [4] 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.
- [5] LARSEN A H, SIMON F E, SWENSON C A. The rate of evaporation of liquid hydrogen due to the ortho-para hydrogen conversion. *Review of Scientific Instruments*, 1948, **19**(4): 266.
- [6] ILISCA E. Ortho-para conversion of hydrogen molecules physisorbed on surfaces. *Progress in Surface Science*, 1992, **41**(3): 217.
- [7] XU Y F, BI Y J, JU Y L. The thermodynamic analysis on the catalytical ortho-para hydrogen conversion during the hydrogen liquefaction process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **54**: 1329.
- [8] DAS T, NAH I W, CHOI J G, *et al.* Synthesis of iron oxide catalysts using various methods for the spin conversion of hydrogen. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016, **118**(2): 669.
- [9] SULLIVAN N S, ZHOU D, EDWARDS C M. Precise and efficient *in situ* ortho-para-hydrogen converter. *Cryogenics*, 1990, **30**(8): 734.
- [10] KIM J H, KARNG S W, OH I H, *et al.* Ortho-para hydrogen conversion characteristics of amorphous and mesoporous Cr_2O_3 powders at a temperature of 77 K. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**(41): 14147.
- [11] WAKAO N, SMITH J M, SELWOOD P W. The low-temperature orthohydrogen conversion over supported oxides and metals. *Journal of Catalysis*, 1962, **1**(1): 62.
- [12] 花亦怀, 李秋英, 程昊, 等. 正仲氢催化转化机理研究综述. 制冷学报, 2025, **46**(5): 12.
- [13] TURRO N J, CHEN J Y, SARTORI E, *et al.* The spin chemistry and magnetic resonance of $\text{H}_2@C_{60}$. From the Pauli principle to trapping a long lived nuclear excited spin state inside a buckyball. *Accounts of Chemical Research*, 2010, **43**(2): 335.
- [14] BOEVA O, ANTONOV A, ZHAVORONKOVA K. Influence of the nature of IB group metals on catalytic activity in reactions of homomolecular hydrogen exchange on Cu, Ag, Au nanoparticles. *Catalysis Communications*, 2021, **148**: 106173.
- [15] BOEVA O A, ODINTZOV A A, SOLOVOV R D, *et al.* Low-temperature ortho-para hydrogen conversion catalyzed by gold nanoparticles: particle size does not affect the rate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(36): 22897.
- [16] CHEN Y, YANG L J, LI X B. Preparation and study of high efficiency M-BTC ortho-para hydrogen conversion catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **81**: 10.
- [17] POLYUKHOV D M, KUDRIAVYKH N A, GROMILOV S A, *et al.* Efficient MOF-catalyzed ortho-para hydrogen conversion for practical liquefaction and energy storage. *ACS Energy Letters*, 2022, **7**(12): 4336.
- [18] WANG J Y, YUE C Z, ZHAO J, *et al.* Doping-induced structural transformations in maghemite for enhanced ortho-para hydrogen conversion. *Catalysis Today*, 2025, **452**: 115243.
- [19] ZHAO Z Z, LI A Q, CHEN Y S, *et al.* Insights into the facet dependent conversion of ortho- to para-hydrogen over $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **123**: 281.
- [20] YUE C Z, WANG J Y, WANG S F, *et al.* Identification of structural factors in iron oxide triggering ortho-para hydrogen conversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2024, **128**(30): 12355.
- [21] CHEN Y S, ZHUO H Y, SHEN Z, *et al.* Catalytic mechanism studies of ortho-para H_2 conversion over iron oxide catalysts. *EcoEnergy*, 2025, **3**(3): e70004.
- [22] 陈志强, 汪丽, 丁明伟, 等. 封装型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$ 催化剂的制备及其催化正仲氢转化性能评价. 低碳化学与化工, 2024, **49**(9): 106.
- [23] 范质, 吴俊哲, 杨昌乐, 等. 正仲氢转化催化剂性能实验研究. 低温工程, 2025(1): 65.
- [24] XU H, WANG J W, HAN Y S, *et al.* Effect of unpaired electron number elements (Al, Cr, Mn) doping in Fe_2O_3 on ortho to para hydrogen conversion at 77 K. *Journal of Energy Storage*, 2023, **74**: 109512.
- [25] XU H, BI S H, XUE M Z, *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.
- [26] XUE M Z, XU H, SHEN J, *et al.* A high specific surface area and amorphous cobalt oxide@molecular sieve supported catalyst for ortho-to para-hydrogen conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **103**: 341.
- [27] LI N, CAO R X, WEI J, *et al.* Performance and influencing factors of iron-based catalyst for ortho to para hydrogen conversion. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(1): 47.
- [28] WEITZEL D H, BLAKE J H, KONECNIK M. Flow conversion kinetics of ortho and parahydrogen. *Advances in Cryogenic Engineering*, Boston, MA, 1960.

补充材料

自研正仲氢转化催化剂的催化测试分析及批量制备工艺优化

李 娜¹, 魏 进¹, 曹锐霄^{1,2}, 刘 玉¹, 黄贵文¹, 肖红梅¹

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

表 S1 不同温度下的标定数值
Table S1 Calibration data at different temperatures

Peak area	Hydrogen flow rate			Average value	RSD/%	Equilibrium para-hydrogen content/%
	0.3 L/min	0.4 L/min	0.5 L/min			
Peak area at 298 K/($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	378.5	356.6	252.1	328.1	16.97	24.88
	371.1	342.9	244.9			
	375.1	329.7	284.3			
Average peak area/($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	374.9	343.0	266.6	374.9	0.99	
		Corrected				
Peak area at 77 K/($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	9131.7	9021.9	8919.2	9056.3	0.89	50.30
	9161.6	9030.5	9020.0			
	9131.6	9092.6	8995.6			
Average peak area/($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	9141.6	9048.3	8979.2			
Peak area at 21 K/($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	26481.2	26501.7	26622.3	26531.7	0.37	99.55
	26477.7	26486.8	26602.1			
	26461.9	26444.0	26708.0			
Average peak area/($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	26473.6	26477.5	26644.1			

表 S2 77 K 时不同样品的催化测试数值
Table S2 Catalytic test data for various samples at 77 K

Sample No.	Test data	Hydrogen flow rate			
		0.4 L/min	0.8 L/min	1.2 L/min	1.6 L/min
Commercial catalyst	Average peak area/($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	9096.6	8425.2	7709.0	7116.4
	RSD/%	0.21	0.63	0.31	0.31
1#	Average peak area/($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	9025.0	8444.0	7920.3	7365.0
	RSD/%	0.38	0.27	0.18	0.24
2#	Average peak area/($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	9134.1	8656.6	8261.8	7833.5
	RSD/%	0.25	0.17	0.38	0.33
3#	Average peak area/($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	9174.6	8721.3	8244.6	7756.4
	RSD/%	0.27	0.10	0.33	0.12
4#	Average peak area/($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	8868.2	8192.3	7339.9	6687.0
	RSD/%	0.12	0.13	0.42	0.19

表 S3 分别利用三点法和两点法计算 77 K 时不同样品的仲氢含量

Table S3 Para-hydrogen content of various samples at 77 K calculated by three-point and two-point methods

Hydrogen flow rate/(L·min ⁻¹)	Para-hydrogen content/%					Calibration method
	Commercial catalyst	1#	2#	3#	4#	
0.4	50.01	49.80	50.11	50.23	49.35	Three-point method
0.8	48.09	48.15	48.75	48.94	47.43	
1.2	46.05	46.65	47.62	47.58	45.00	
1.6	44.36	45.07	46.41	46.19	43.14	
0.4	49.78	49.57	49.88	50.00	49.13	Two-point method
0.8	47.86	47.91	48.52	48.71	47.20	
1.2	45.82	46.42	47.39	47.35	44.76	
1.6	44.12	44.83	46.17	45.95	42.90	