研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.20260020

正仲氢催化剂转化性能测试系统设计与应用

周晗[1,2]，李正宇[2]，李娜[2]，王倩[1]，龚领会[1,2]

（[1] 中山先进低温技术研究院，广东 中山 528454；[2] 中国科学院理化技术研究所，北京 100190）

摘要： 本研究自主设计并制造了一套实验测试系统，以实现液氢产品中仲氢含量测试以及正仲氢催化剂转化性能测试的目标。通过设计与优化，将标气（即标准气体）发生、混合氢气分析和正仲氢催化剂转化性能测试集成在一个测试系统中，利用正氢和仲氢的热导率差异通过热导率检测法对仲氢含量进行检测。目前该测试系统已在实际的氢液化系统中得到成功应用，对多组自研正仲氢催化剂的转化性能和自研氢液化系统降温流程中不同温度测点的低温氢气产品中的仲氢含量进行了测试分析，通过对测试结果进行误差分析，发现相关测试结果的标准差值基本均小于0.5%，表明基于自研测试系统得到的仲氢含量及正仲氢催化剂转化性能的测试结果稳定可靠。并基于实验数据构建了测试样段的正仲氢催化转化模型。

关键词： 氢；液氢；催化剂；填充床；正仲氢转化；仲氢含量测试

中图分类号： TK 91　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（2026）08-4531-09

Design and application of a test system for conversion performance of ortho-para hydrogen catalysts

ZHOU Han[1,2], LI Zhengyu[2], LI Na[2], WANG Qian[1], GONG Linghui[1,2]

([1] *Zhongshan Institute of Advanced Cryogenic Technology, Zhongshan* 528454, *Guangdong, China*; [2] *Technical Institute of Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*)

Abstract: To address the requirement for accurate quantitative analysis of parahydrogen content in liquid hydrogen products and to provide technical support for the development of high-efficiency ortho-para hydrogen conversion catalysts, this study designed and constructed an integrated experimental test system. The system enables simultaneous measurement of parahydrogen content in liquid hydrogen products and evaluation of the conversion performance of ortho-para hydrogen catalysts. It is purposefully designed and optimized to incorporate standard gas generation, hydrogen mixture analysis, and catalyst conversion performance testing within a unified experimental platform. Parahydrogen content was determined *via* thermal conductivity detection, leveraging the distinct thermal conductivity characteristics of orthohydrogen and parahydrogen. The developed test system has been successfully deployed and validated in an operating hydrogen liquefaction system. Experimental tests and data analyses were performed to evaluate the conversion performance of multiple batches of in-house developed ortho-para hydrogen catalysts, as well as the parahydrogen concentration at various temperature measurement points during the cool-down process of the self-developed hydrogen liquefaction system. Error analysis of the test results showed that the

收稿日期： 2026-01-06　　**修回日期：** 2026-04-06

通信作者： 李正宇（1976—），男，博士，研究员，lizhengyu@mail.ipc.ac.cn

第一作者： 周晗（1997—），男，博士后，zhouhan19@mails.ucas.ac.cn

基金项目： 国家重点研发计划项目（2021YFB4000700）

引用本文： 周晗, 李正宇, 李娜, 王倩, 龚领会. 正仲氢催化剂转化性能测试系统设计与应用[J]. 化工学报, 2026, 77(8): 4531-4539

Citation: ZHOU Han, LI Zhengyu, LI Na, WANG Qian, GONG Linghui. Design and application of a test system for conversion performance of ortho-para hydrogen catalysts[J]. CIESC Journal, 2026, 77(8): 4531-4539

standard deviation of the relevant test results was generally less than 0.5%, indicating that the test results for negative hydrogen content and positive and negative hydrogen catalyst conversion performance obtained based on the self-developed testing system are stable and reliable. On the basis of the experimental datasets, a catalytic conversion model for ortho-para hydrogen within the test sample section was established.

Keywords: hydrogen; liquid hydrogen; catalyst; pecked bed; ortho-para hydrogen conversion; test for parahydrogen content

引 言

在全球绿色低碳转型发展的背景之下,我国推动碳达峰与碳中和的发展目标是一场影响深远的社会系统性变革,亦是实现我国能源体系升级、可持续性发展的重要催化剂[1]。由于自然环境与气候的不断变化,可再生能源如风力发电及光伏发电都存在着间歇性、波动性和不连续性的特点[2-3]。氢能作为一种清洁、高效的能源载体,在应对日益严峻的气候变化危机、促进传统能源结构转型以及推动我国碳达峰和碳中和的"双碳"目标等方面均显示出巨大潜力与有益作用。氢作为能源,其应用过程中不产生温室气体及其他污染物,有利于生态环境,能促进环境质量的持续改善。同时,氢能作为一种二次能源,是一种理想的能源转化及存储的媒介[4]。随着我国可再生能源装机规模的持续扩大,可再生能源因其自身的季节性、波动性和不稳定性导致的弃电量也将随之增大[5-7]。而结合可再生能源发电的大规模氢储能的能源系统,能够实现季节间的调峰储能,充分消纳可再生能源并提高可再生能源的利用率。例如,基于地下盐穴的大规模氢储能,是目前一种非常有前景的储能选择[8-9]。

由于可再生能源丰富的地区通常距离能源需求较大地区较远,因此以氢作为储能介质的能源系统还需要配备大规模、长距离的氢储运系统[10]。相较于高压气氢,液氢的体积能量密度更大[11],具有可实现大规模存储、运输的优点,并且由于其储运压力较低,相较于高压气氢也具备便利和安全的特点[12]。液氢在存储过程中应当尽量以仲氢的形式存在,商业上规定液氢产品中的仲氢含量不低于95%[13-14]。而正氢-仲氢自然转化过程缓慢且放热,因此当前在工业生产中通常使用正仲氢催化剂在液化系统中加速正仲转化过程的进行,获得高仲氢含量的液氢产品。

本文研制了一种高可靠性的仲氢含量测试装置,一方面能够为自主研发的氢液化器制取的液氢产品的液氢品质进行检测,另一方面能够为高效的正仲氢催化剂的研制提供技术支撑。

1 液氢与正仲氢转化

1.1 正氢与仲氢

正氢和仲氢是分子氢的两种自旋异构体,这种现象由Farks等[15]在20世纪30年代首次发现,二者的原子核自旋方向相反[16-18]。

正氢与仲氢的分子数量之比由式(1)[19]定义:

$$\frac{N_O(T)}{N_P(T)}=\frac{3\sum_{j=1,3,\cdots}(2j+1)e^{-\frac{j(j+1)\theta_r}{T}}}{1\sum_{j=0,2,\cdots}(2j+1)e^{-\frac{j(j+1)\theta_r}{T}}} \tag{1}$$

式中,j为转动态(j为奇数,转动态是反对称的;j为偶数,转动态是对称的);θ_r为转动温度。温度上升到极限,正氢与仲氢的数量之比为$N_O/N_P\to3$,而温度降低至极限,则正氢与仲氢的数量之比$N_O/N_P\to0$。通常来说,室温及以上的氢的平衡状态中正氢与仲氢的含量之比为3∶1,而随着温度降低至液氢温度,平衡状态下的氢中几乎全部为仲氢。在低温时,处于平衡状态的氢中没有足够的热能来填充高能态,因此具有较低能态的仲氢将占多数[20]。

根据相关研究文章[21]中公布的不同温度下平衡氢中的仲氢浓度数据,可绘制平衡氢中的正氢和仲氢含量的曲线。图1展示了不同温度下平衡氢中的仲氢浓度,实验数据覆盖了从室温300 K至低温10 K温区的情况。

通过对实验数据进行拟合,可以得到如式(2)[22]所示的计算平衡氢中仲氢浓度的计算式:

$$\varphi_{P-H_2}^{eq}=0.1\left[\exp\left(\frac{-5.313}{\tau}\right)+0.1\right]^{-1}-2.52\times10^{-4}\tau^3+3.71\times10^{-3}\tau^2-2.04\times10^{-3}\tau-0.00227 \tag{2}$$

式中,$\varphi_{P-H_2}^{eq}$表示平衡氢中仲氢的浓度,%;τ为一个被定义的无量纲温度,$\tau=T/T_c$;T_c为正常氢的临界温度,T_c=32.937 K。

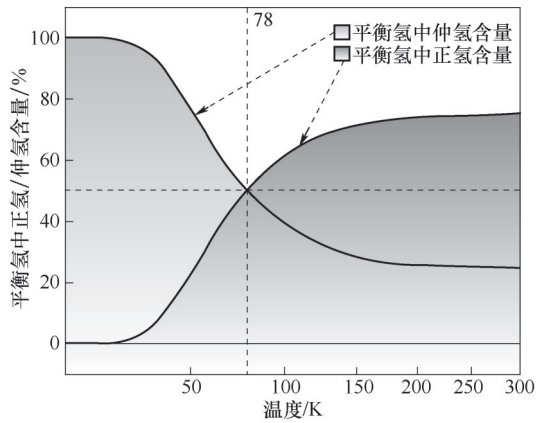


图1 不同温度下平衡氢中正氢与仲氢的浓度

Fig.1 The concentration of orthohydrogen and parahydrogen at equilibrium temperature

1.2 正仲氢转化

考虑到工业生产和应用,长久以来铁基金属催化剂被广泛应用在氢液化流程中,除此之外,铬基催化剂、纳米金、硅和碳也有部分的催化效果[23-27]。有相关研究[28]指出,在正仲氢催化剂填充床中进行的正仲氢催化转化过程类似于多相催化转化,如图2所示,其转化过程可通过以下步骤对其机理进行解释:(1)参与转化反应的原料氢气中的正氢,通过气体边界扩散至正仲氢转化器填充床的固体催化剂颗粒的外表面;(2)参与反应的原料氢气中的正氢通过催化剂的孔隙扩散至其内表面;(3)扩散至催化剂内表面的正氢被吸附在催化剂的表面;(4)正氢在催化剂表面进行反应转化为仲氢;(5)反应后的产物仲氢在催化剂固体颗粒表面解吸附;(6)仲氢产物通过催化剂内表面的孔隙向外扩散;(7)仲氢产物从催化剂表面通过流体边界扩散至主流体中。

正氢向仲氢的转化过程是一个由高能态(正

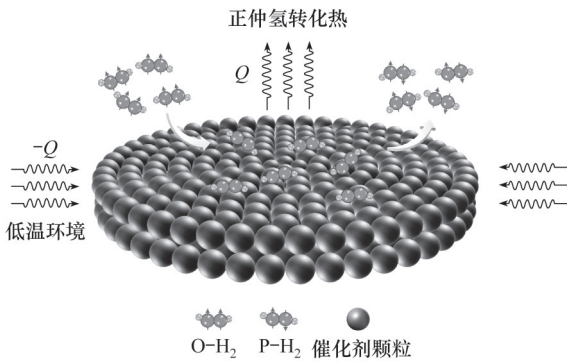


图2 正仲氢催化转化过程示意图

Fig.2 Schematic diagram of O-P hydrogen catalytic conversion process

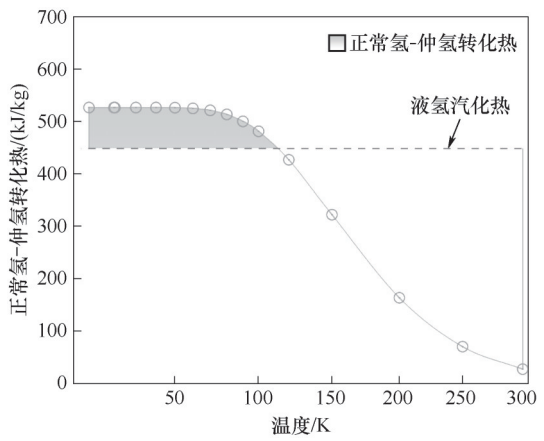


图3 正常氢转化为仲氢的转化热与温度的关系曲线

Fig.3 Temperature curve of the conversion heat of normal hydrogen to parahydrogen

氢)向低能态(仲氢)转化并放热的过程,相关研究[29]中给出了不同温度条件下单位质量的正常氢转化为仲氢的转化热数据,如图3所示。可见,在液氢温度范围内,无论是正氢转化成仲氢还是正常氢转化为仲氢的转化热都超过液氢的汽化热。因此,为降低液氢储运过程中的蒸发损失,需要在氢液化流程中使用正仲氢催化剂加速转化过程,减少液态氢的转化放热量。

2 测试平台研制

2.1 测试平台的研制目的

为减少氢液化时的损失和再液化的能耗,并尽可能延长液氢的存储时长,液氢产品在进入储罐前的仲氢含量要达到95%以上。这便要求在对经降温液化得到的液氢产品进行存储或运输之前,需要检测其仲氢含量是否合格。高精度与高可靠性的仲氢分析方法和分析装置对液氢产业而言是必不可少的,起到监测液氢产品质量的关键作用。本研究的主要目的是实现对未知组分的氢气样品中仲氢含量的准确可靠的测试,并在此基础上通过进一步优化测试流程和测试方法来提升仲氢分析结果的准确性、可靠性以及测试操作的便捷性。最终,相关的实验数据和测试方法将能为自研大型氢液化器的研制工作和正仲氢催化剂的自主合成与优化提供技术支撑。

2.2 仲氢含量的测试方法

首先,需要确定在测试系统中所使用的仲氢含量分析方法。据相关研究报道,目前测量未知浓度的正氢-仲氢的混合气体样品中的仲氢含量有以下

几种方法[30]：声速测量、慢中子透射率测量、核磁共振测量、蒸汽压测量和热导率测量。当前仲氢含量检测的主要方式还是热导率测量法，用热导率测量方法分析正氢和仲氢的混合气体样品是由Bonhoeffer等[31]首先提出的。虽然正氢和仲氢的大部分理化性质的差异很小，但是二者在热导率这一性质上有较为明显的差别。如图4所示，正氢和仲氢在室温段的热导率差别明显，因此低温混合氢气样品经过复温后进入气相色谱的热导检测器(TCD)进行组分检测时能够根据热导率的差异得到仲氢组分的含量。该方法具有所需标气(即标准气体)的气量小、测试装置简洁易于制造以及测试精度高的优点。

该检测方法需制备液氮温度下的标气，通过气相色谱分别测得标气和样品气的峰面积，进而计算样品中的仲氢含量。首先，根据标气的平均色谱峰面积计算得到仲氢含量计算系数K_{P-H_2}：

$$K_{P-H_2}=\left(\varphi_{P-H_2}^{eq,LN_2}-\varphi_{P-H_2}^{eq,RT}\right)\Big/A_{P-H_2}^{LN_2} \tag{3}$$

式中，$\varphi_{P-H_2}^{eq,LN_2}$表示液氮温度下平衡氢中的仲氢含量，%；$\varphi_{P-H_2}^{eq,RT}$表示室温状态下平衡氢中的仲氢含量，%；$A_{P-H_2}^{LN_2}$表示标气几次分析结果的色谱峰面积的平均值，μV·s；上角标eq代表平衡态；上角标LN_2代表液氮温度；上角标RT代表室温，室温状态下的平衡氢中的仲氢含量为25.08%。

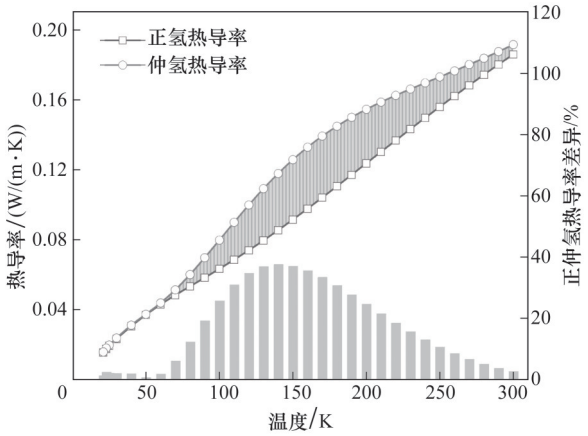


图4 正仲氢热导率曲线对比

Fig.4 Comparison of thermal conductivity curves of orthohydrogen and parahydrogen

得到仲氢含量计算系数后再根据测试所得的待测样品气的平均色谱峰面积数值，按式(4)计算即可得到样品中的仲氢含量：

$$\varphi_{P-H_2}^{S}=\varphi_{P-H_2}^{eq,RT}+K_{P-H_2}A_{P-H_2}^{S} \tag{4}$$

式中，$\varphi_{P-H_2}^{S}$表示测试样品气中的实测仲氢含量，%；上角标S代表样品；$A_{P-H_2}^{S}$表示样品气几次分析结果的平均色谱峰面积值，μV·s。

2.3 实验流程设计

依据仲氢测试需求，设计了如图5所示的测试

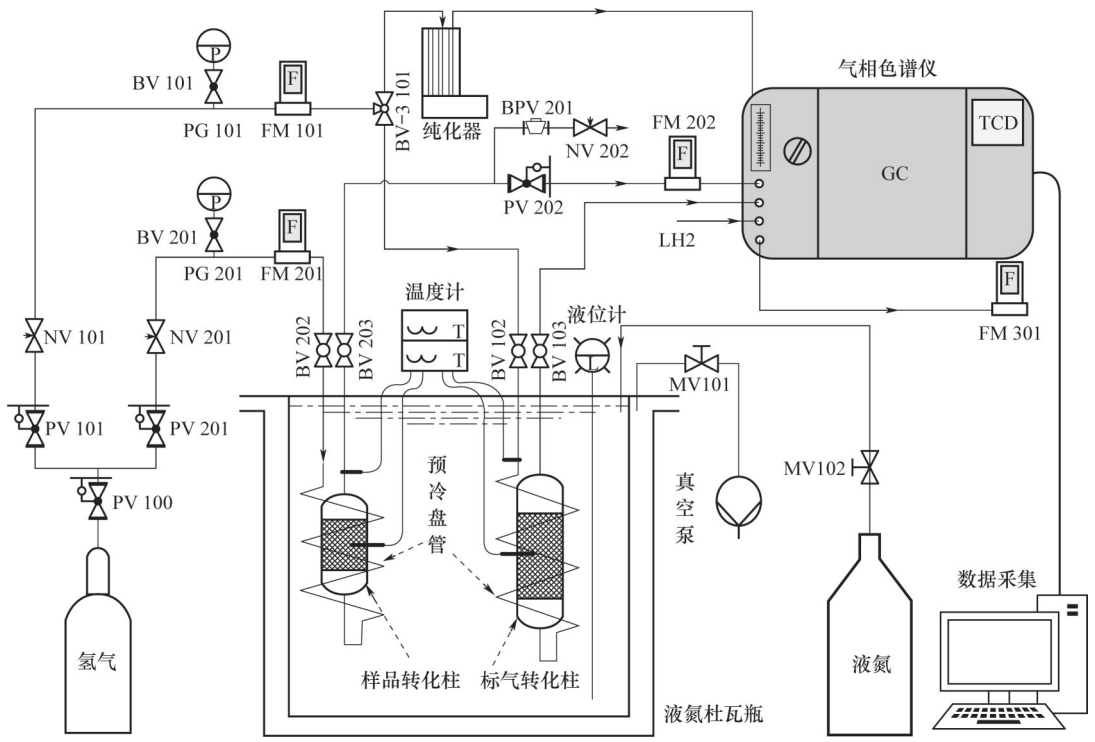


图5 仲氢含量分析与正仲氢催化剂转化性能测试系统流程图

Fig.5 Flow chart of parahydrogen content analysis and O-P catalysts conversion performance test system

系统流程，其中液氮杜瓦以及两支填充正仲氢催化剂的转化器构成了液氮温区下的正仲氢等温反应器，催化剂均在160℃烘箱内持续抽真空活化16 h。该流程在设计过程中将标气发生和样品测试集成在一起，方便操作的同时使整个测试系统更紧凑。整个测试系统可以根据功能分为配气单元、低温转化单元以及分析单元。

配气单元主要由气源、相关控制阀门以及仪表组成，关键仪表流量计根据不同工作流路的流量范围选用Teledyne Hastings的氢气流量计。高纯氢气被分成三股气路，分别用于提供气相色谱仪分析所需的载气、制备液氮温度下的标气所需的氢气以及用于测试正仲氢催化剂转化性能的原料氢气。原料氢气经减压阀、针阀等调节阀控制至所需的设计工况后，一路氢气用于供给气相色谱仪所需的载气以及制备测试所需标气的少量气体，载气支路氢气进色谱之前还额外增加了一级纯化器，选型为Simpure GC Pure系列载气纯化器；另一路氢气则供给装有待测正仲氢催化剂样品的样品转化柱，根据需求调节进入其中进行催化转化反应的氢气流量。

低温转化单元主要由液氮杜瓦瓶、转化柱等部件组成。高纯氢气经减压阀和针阀调节至所需的压力和流量后通过足够长的预冷盘管冷却后进入填充催化剂的标气转化柱和样品转化柱进行催化转化，预冷盘管和转化柱均被完全浸泡在液氮杜瓦瓶中。标气转化柱中填充了过量的催化剂，以保证转化后的氢气为液氮温度下的平衡氢，作为色谱分析的标气；样品转化柱中填充单位体积的催化剂样品，通过调节流经其的氢气流量实现对样品催化剂的性能检测。由于转化柱壁面为等温边界条件，因此以上部件共同组成原料氢气在液氮温区进行正仲氢转化的等温反应器。在转化柱的催化转化床以及转化后的出口处均安装了铂电阻温度计，用于监测预冷效果和转化温度变化情况。

转化后发生的标气及待测氢气样品通过调节旁通阀控制流量为150 SCCM（1 SCCM≈1.6667×10^{-8} m^3/s）后，均进入气相色谱进行仲氢含量检测。色谱热导池温度设置为100℃，桥流设置为150 mA，本流程中使用的气相色谱的热导检测器对仲氢的检测限能达到0.01%。此外，为确保测试结果的准确可靠、排除因标气和样品气进样量不同导致的误差，在本系统中在气相色谱检测器排气出口增设了一个氢气质量流量计，通过调节旁通阀严格控制进入色谱的待测氢气样品的进样量与标气进样量保持一致。

3 实验结果与分析

3.1 正仲氢催化剂转化性能测试

基于以上自研的测试系统，开展了一系列的测试和研究工作。在液氮温度条件下，对由不同合成工艺制取的自研正仲氢催化剂的转化性能进行了测试分析，并与进口催化剂产品进行了对比。自研的正仲氢催化剂为采用沉淀法批量制备的铁基催化剂，所得沉淀物通过干燥初步形成大颗粒，然后粉碎并筛选进而得到粒径大小合适的催化剂样品[32]。所有催化剂样品均采用相同的活化方法，在相同的原料氢气流量条件下进行催化转化反应，最后通过气相色谱对仲氢含量进行分析。每组催化剂样品在每个测试工况条件下进行连续的5次测试，通过测试得到的平均峰面积数据可根据式(3)和式(4)求得转化后氢气样品中的仲氢含量。

图6中总结了部分催化剂样品的测试结果，其中Ionex为美国分子公司的催化剂产品，也是当前较为成熟的、氢液化器中主要使用的铁基正仲氢催化剂；中国科学院理化技术研究所对通过不同合成方式的自研催化剂，以“LHS-数字”进行编号，图中选取了几组典型自研催化剂进行对比。从图6中可看出，所有的测试结果偏差均较小，说明测试结果稳定。此外，从图6中还可以很直观地看出，通过不同合成工艺得到的不同自研的正仲氢催化剂的催化转化性能有所不同。依托于该测试系统的实验分析结果，可以反馈给正仲氢催化剂的合成，通过改进与优化合成工艺来提升催化剂的转化性能。目前，通过相关研究已经得到了部分催化转化性能优于进口产品的自研正仲氢催化剂样品。

3.2 基于实验样段研究的O-P转化器CFD仿真模型

基于上述实验研究结果，对O-P（ortho-para hydrogen，正仲氢）转化器的CFD建模方法展开了研究。参考实验研究中使用的实际填充1 ml正仲氢催化剂的转化器构建几何模型，主要包括流体域、固体壁面域以及多孔介质域，并以3.1节中Ionex催化剂的转化后仲氢含量测试结果作为输入条件之一建立O-P转化器CFD仿真模型，如表1所示。

模型多孔介质域根据实际实验样段的转化床

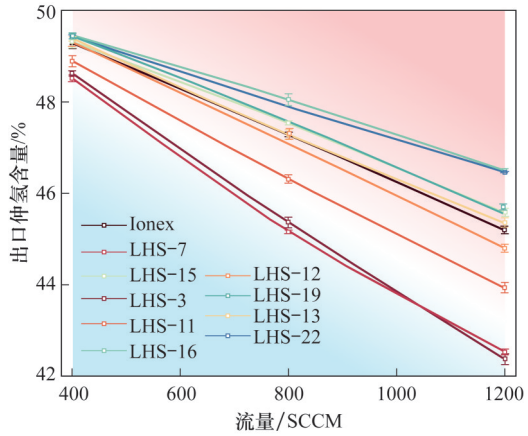


图6 部分自研正仲氢催化剂转化性能测试结果

Fig.6 Test results of conversion performance of partially self-developed O-P hydrogen catalysts

表1 填充一种O-P催化剂的转化器的出口仲氢含量实测数据

Table 1 Measured data of exit P-H_2 content of a converter filled with an O-P catalyst

氢气流量/SCCM	仲氢含量/%
400	49.34
800	47.02
1200	44.80

尺寸进行几何建模，孔隙率根据实测值设置为53.09%。网格划分采用细化的四面体网格和物理场控制网格。模型固体壁面为液氮等温边界条件78 K，在转化床中心以内部线热源的形式表征转化热，对不同温度条件下正仲氢转化热-温度曲线(图3)进行参数拟合，得到转化热与温度关系的多项式[式(5)]：

$$q_{O-P} = 8\times10^{-12}T^6 - 1\times10^{-8}T^5 + 6\times10^{-6}T^4 - 1.3\times10^{-3}T^3 + 0.0997T^2 - 2.8152T + 725.11 \quad (5)$$

式中，q_{O-P}表示正氢完全转化为仲氢的转化热，kJ/kg；T表示转化温度，K。该拟合多项式的R^2为0.9999，表明该式的拟合优度好，与原数据集的吻合程度高。

通过式(5)结合表1中的数据，可得一定氢气流量条件下的转化热，即内热源的加热功率q，如式(6)所示：

$$q = q_{O-P}\left(\varphi_{P-H_2} - \varphi_{P-H_2}^{eq,RT}\right)V_{in_m} \quad (6)$$

式中，φ_{P-H_2}为经O-P催化剂催化转化后的转化器出口仲氢含量，%；$\varphi_{P-H_2}^{eq,RT}$为室温平衡氢中的仲氢含量，%；V_{in_m}为原料氢气的质量流量，kg/s。

由于该模型基于实验测试结果进行逆向建模，转化后仲氢浓度采用实测值进行控制，因此仅能比较仿真与实测的转化后出口均温来验证本模型的传热仿真的可靠性，对模型进行稳态仿真分析。模型的仿真结果如图7所示，随着氢气流量的增加，催化剂填充床的温度升高。在3种流量工况下，转化器出口平均温度的仿真计算结果分别为78.80、79.28和79.58 K，进出口温差分别为0.80、1.28和1.58 K。模拟计算与实验测试的进出口温差对比汇总如表2所示，最大的相对误差在5%左右，证明依托于该模型的模拟研究结果具有一定可靠性。

对于实际的氢液化系统而言，可能有不同的O-P催化剂被用在其O-P转化器中，而在氢液化器的

表2 O-P转化器进出口温差的实验值与模拟计算值汇总

Table 2 Experimental and simulated values of temperature difference between inlet and outlet of O-P converter

流量/SCCM	实测温差/K	模拟温差/K	误差/%
400	0.76	0.80	5.26
800	1.35	1.28	5.19
1200	1.60	1.58	1.25

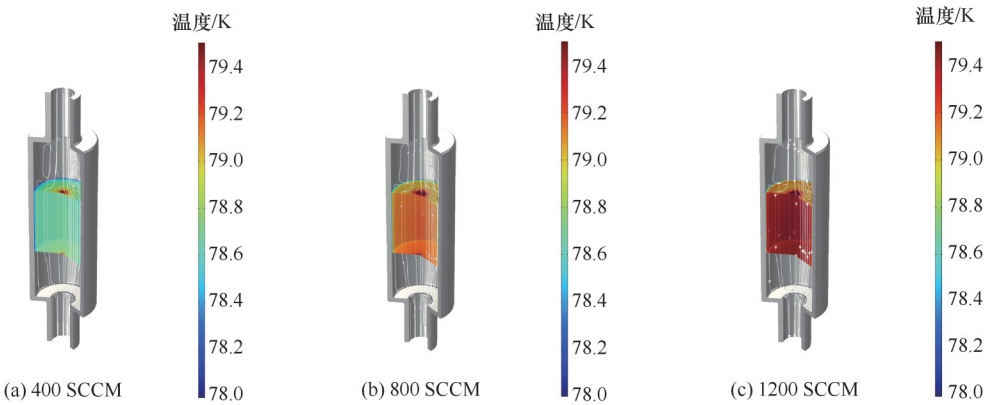


图7 不同流量条件下O-P转化器模型的温度分布情况

Fig.7 Temperature distribution of O-P converter model under different flow conditions

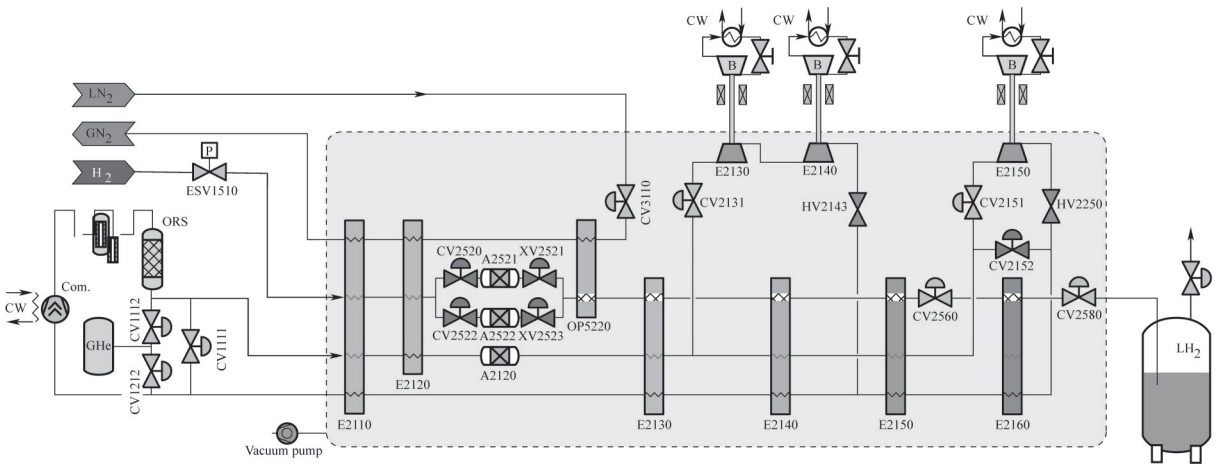


图8 中国科学院理化技术研究所自研3000 L/h大型氢液化器流程简图

Fig.8 Self-developed 3000 L/h large hydrogen liquefier flow diagram of TIPC

O-P转化器的设计阶段，只要预先实验测试了某种O-P催化剂的催化转化性能、得到经该催化剂催化转化后的仲氢含量与氢气流量的数据，然后拟合成多项式便可通过本研究中建立的O-P转化器仿真模型对应用该催化剂的实际O-P转化器在实际液氢生产过程中氢的流动状态、转化器出口的氢气温度以及转化器内的热分布情况进行模拟研究与分析。

3.3 液氢产品中的仲氢含量分析

中国科学院理化技术研究所自主研制的3000 L/h的氢液化器的液化流程简图如图8所示，液化流程使用液氮预冷，设置五级换热器和三组透平膨胀机。在流程的相关位置设计了采样口，用于对低温氢气及液氢产品进行仲氢含量的取样分析。

根据现场对各取样点氢气温度的实际测量，各取样测点的低温氢的温度分别约为80、68、47、29以及20.28 K（液氢相变温度）。测试结果如图9所示，液氢蒸气中的仲氢含量达到98.66%，优于商业上对液氢产品中仲氢含量≥95%的要求。目前，该自研氢液化系统已于2024年3月在北京通过测试验收，系统满负荷运行的氢气液化率为3070.2 L/h（约5.22 t/d），液化系统能效比为12.98 kWh/kg（含液氮损耗）。该系统实现了大型氢液化器的完全国产化，并且总体性能达到行业先进水平。本课题组的研究成果在预实验阶段通过分析自研催化剂的性能，指导国产正仲氢催化剂的合成工艺的选择与催化剂样品的研发，并在系统研制中通过对选用的催化剂实际转化性能的多组采样测试合理化氢液化器中催化剂的填充量。

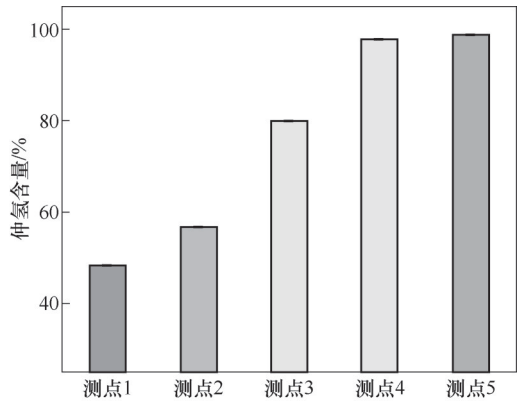


图9 氢液化器各取样点低温氢气样品仲氢含量分析结果

Fig.9 Results of parahydrogen content analysis of low temperature hydrogen samples at each sampling point of hydrogen liquefier

3.4 仲氢含量测试结果可靠性分析

相关催化剂转化性能测试结果的误差分析如图10所示，液化器中低温氢气样品的仲氢含量测试结果的误差分析如图11所示。从图中可以看出，每个测试工况下的几组测试数据误差小，测试结果的稳定性好。

相对标准偏差值（RSD）被用于衡量色谱分析结果的定量重复性，其计算式如式（7）所示。

$$\mathrm{RSD}=\frac{\sqrt{\sum_{1}^{n}\left(x_i-\bar{x}\right)^2/(n-1)}}{\bar{x}}\times 100\% \tag{7}$$

国家标准《氢能汽车用燃料 液氢》（GB/T 40045—2021）中规定：两次平行测试的相对标准偏差值小于5%，即可取其均值作为仲氢含量；而我国的国家计量检定规程《气相色谱仪检定规程》（JJG 700—2016）规定TCD热导检测器的定量分析结果的重复性要求是小于3%。对每个工况下的相对标

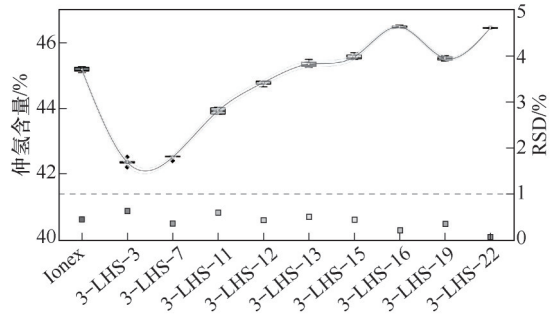


图10 正仲氢催化剂转化后仲氢含量分析结果误差分析

Fig.10 Error analysis of parahydrogen content analysis results after conversion of O-P hydrogen catalysts

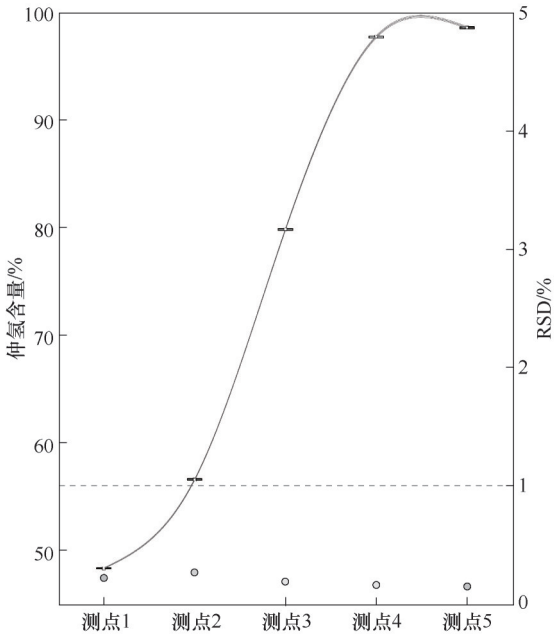


图11 氢液化器各测点仲氢含量分析结果误差分析

Fig.11 Error analysis of parahydrogen content analysis results at each measuring point of hydrogen liquefier

准值在图10及图11的下部进行绘制，其值均小于1%且基本上所有结果的相对标准差值均小于0.5%。由此可见，全部测试结果的相对标准偏差值均远优于上述国家标准及计量标准的要求，说明基于本研究中研制的仲氢含量及正仲氢催化剂转化性能测试系统所获得的测试结果具有准确性与可靠性。

4 结 论

首先，本研究研制了一套高可靠性的仲氢含量与正仲氢催化剂转化性能测试系统。对系统的测试结果进行误差分析，结果显示分析结果的RSD值基本均在0.5%以下，指标远优于国家标准的相关要求。依据相关实验测试结果，对测试样段的O-P转化器进行建模，模型在测试条件下具有可靠性，相关建模方法能够为后续更大规模的O-P转化器的设计与仿真提供支撑。

其次，该测试系统已服务于首台国产5 t/d的氢液化器，有效支撑了国家项目，并为国产正仲氢催化剂的自主合成与优化提供了技术支持。

在未来，随着未来氢能源与液氢产业的持续发展，仲氢含量分析与正仲氢催化剂的研制将具有愈加重要的应用。作为重要的支撑设备，本研究中研制的测试系统将进一步服务于氢能综合测试标准站的建立。

符 号 说 明

$A_{P-H_2}^{LN_2}$ ——分析结果的色谱峰面积的平均值，μV·s

$A_{P-H_2}^{S}$ ——样品气几次分析结果的平均色谱峰面积值，μV·s

j ——转动态

K_{P-H_2} ——仲氢含量计算系数，%/(μV·s)

N_O ——正氢分子量

N_P ——仲氢分子量

q_{O-P} ——正仲氢转化热，kJ/kg

T_c ——正常氢的临界温度，K

θ_r ——转动温度，K

τ ——无量纲温度，$\tau=T/T_c$

$\varphi_{P-H_2}^{eq}$ ——平衡氢中的仲氢浓度，%

$\varphi_{P-H_2}^{eq,LN_2}$ ——液氮温度下平衡氢中的仲氢含量，%

$\varphi_{P-H_2}^{eq,RT}$ ——室温状态下平衡氢中的仲氢含量，%

$\varphi_{P-H_2}^{S}$ ——测试样品气中的实测仲氢含量，%

参考文献

[1] 李政, 张东杰, 潘玲颖, 等. “双碳”目标下我国能源低碳转型路径及建议[J]. 动力工程学报, 2021, **41**(11): 905-909, 971.
Li Z, Zhang D J, Pan L Y, et al. Low-carbon transition of China's energy sector and suggestions with the 'carbon-peak and carbon-neutrality' target[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2021, **41**(11): 905-909, 971.

[2] 文军, 刘楠, 裴杰, 等. 储能技术全生命周期度电成本分析[J]. 热力发电, 2021, **50**(8): 24-29.
Wen J, Liu N, Pei J, et al. Life cycle cost analysis for energy storage technology[J]. Thermal Power Generation, 2021, **50**(8): 24-29.

[3] Liu L Y, Zhao Y, Chang D L, et al. Prediction of short-term PV power output and uncertainty analysis[J]. Applied Energy, 2018, **228**: 700-711.

[4] Zheng J, Zhou H, Wang C G, et al. Current research progress and

perspectives on liquid hydrogen rich molecules in sustainable hydrogen storage[J]. Energy Storage Materials, 2021, **35**: 695-722.

[5] He Z X, Xu S C, Shen W X, et al. Review of factors affecting China's offshore wind power industry[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, **56**: 1372-1386.

[6] Liu W, Zhang Z X, Chen J, et al. Feasibility evaluation of large-scale underground hydrogen storage in bedded salt rocks of China: a case study in Jiangsu Province[J]. Energy, 2020, **198**: 117348.

[7] 高虎. "双碳"目标下中国能源转型路径思考[J]. 国际石油经济, 2021, **29**(3): 1-6.
Gao H. China's energy transformation under the targets of peaking carbon emissions and carbon neutral[J]. International Petroleum Economics, 2021, **29**(3): 1-6.

[8] Panfilov M. Underground and pipeline hydrogen storage[M]// Gupta R B, Basile A, Veziroğlu T N. Compendium of Hydrogen Energy, Volume 2: Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure. Amsterdam: Elsevier, 2016: 91-115.

[9] Caglayan D G, Weber N, Heinrichs H U, et al. Technical potential of salt Caverns for hydrogen storage in Europe[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, **45**(11): 6793-6805.

[10] Wang M Y, Wang Z, Gong X Z, et al. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production—a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, **29**: 573-588.

[11] Dagdougui H, Sacile R, Bersani C, et al. Hydrogen storage and distribution: implementation scenarios[M]//Hydrogen Infrastructure for Energy Applications: Production, Storage, Distribution and Safety. Amsterdam: Elsevier, 2018: 37-52.

[12] 张震, 解辉, 苏嘉南, 等. "碳中和"背景下的液氢发展之路探讨[J]. 天然气工业, 2022, **42**(4): 187-193.
Zhang Z, Xie H, Su J N, et al. Development of liquid hydrogen under the background of carbon neutrality[J]. Natural Gas Industry, 2022, **42**(4): 187-193.

[13] 安刚, 张震, 杨晓阳, 等. 仲氢转化对液氢无损储存的影响研究[J]. 低温工程, 2015(1): 60-63.
An G, Zhang Z, Yang X Y, et al. Research on no-vent liquid hydrogen storage system with parahydrogen conversion[J]. Cryogenics, 2015(1): 60-63.

[14] Tietze V, Luhr S. Near-surface bulk storage of hydrogen[M]// Stolten D, Scherer V. Transition to Renewable Energy Systems. Weinheim: Wiley-VCH, 2013: 659-690.

[15] Farkas A, Farkas L, Harteck P. Experiments on heavy hydrogen(Ⅱ): The ortho-para conversion[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1934, **144**(852): 481-493.

[16] Kummer J T. Ortho-para-hydrogen conversion by metal surfaces at 21°K[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1962, **66**(9): 1715-1719.

[17] Harkness R W, Deming W E. The equilibrium of para and ortho hydrogen[J]. Journal of the American Chemical Society, 1932, **54**(7): 2850-2852.

[18] 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[J]. Catalysis in Industry, 2018, **10**(1): 9-19.

[19] Natterer J, Bargon J. Parahydrogen induced polarization[J]. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 1997, **31**(4): 293-315.

[20] Leachman J W, Jacobsen R T, Penoncello S G, et al. Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2009, **38**(3): 721-748.

[21] Woolley H W, Scott R B, Brickwedde F G. Compilation of thermal properties of hydrogen in its various isotopic and ortho-para modifications[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1948, **41**(5): 379.

[22] Wilhelmsen Ø, Berstad D, Aasen A, et al. Reducing the exergy destruction in the cryogenic heat exchangers of hydrogen liquefaction processes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, **43**(10): 5033-5047.

[23] Boeva O A, Ershov B G, Zhavoronkova K N, et al. Catalytic properties of gold nanoparticles in H_2 : D_2 exchange and ortho: para hydrogen conversion[J]. Doklady Physical Chemistry, 2015, **463**(2): 165-167.

[24] 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[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, **42**(36): 22897-22902.

[25] Das T, Kweon S C, Choi J G, et al. Spin conversion of hydrogen over $LaFeO_3/Al_2O_3$ catalysts at low temperature: synthesis, characterization and activity[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, **40**(1): 383-391.

[26] Das T, Kweon S C, Nah I W, et al. Spin conversion of hydrogen using supported iron catalysts at cryogenic temperature[J]. Cryogenics, 2015, **69**: 36-43.

[27] 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[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, **40**(41): 14147-14153.

[28] Keeler R N, Weitzel D H, Blake J H, et al. A kinetics study of ortho-para hydrogen conversion[M]//Advances in Cryogenic Engineering. Boston, MA: Springer US, 1960: 511-517.

[29] McIntosh G E. Hydrogen liquefiers since 1950[J]. AIP Conference Proceedings, 2004, **710**(1): 9-15.

[30] Stewart A T, Squires G L. Analysis of ortho- and para-hydrogen mixtures by the thermal conductivity method[J]. Journal of Scientific Instruments, 1955, **32**(1): 26-29.

[31] Bonhoeffer K F, Harteck P. Experimente über para- und orthowasserstoff[J]. Naturwissenschaften, 1929, **17**(11): 182.

[32] 李娜, 曹锐霄, 魏进, 等. 铁基正仲氢转化催化剂的影响因素[J]. 无机材料学报, 2025, **40**(1): 47-52.
Li N, Cao R X, Wei J, et al. Performance and influencing factors of iron-based catalyst for ortho to para hydrogen conversion[J]. Journal of Inorganic Materials, 2025, **40**(1): 47-52.