

有机液体储氢技术中催化剂应用的研究进展

高 勇^{1,2}, 陈 慧¹, 刘 锋^{1,2}, 刘 健^{1,2}, 李渊明^{1,2}, 栗云彦^{1,2*}

(1. 云南贵金属实验室有限公司, 昆明 650106; 2. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘 要: 近年来, 随着氢能的快速发展, 储氢问题日益突出。有机液体储氢技术凭借其高密度、高储氢效率、高安全性的等优势, 在氢气储运市场占据一席之地。目前, 国外对此项技术的研究和应用较多, 而国内的研究报道较少, 应用也几近空白。本文主要介绍了有机液态储氢技术优势及难点, 重点对目前国内外研究现状进行了阐述。通过对国内外加氢、脱氢贵金属催化剂和非贵金属催化剂研究现状的介绍, 将为开发高效低成本加氢脱氢催化剂, 研究最适宜的加氢与脱氢条件, 推动液态有机物储氢技术大规模的应用与发展, 提供可能性。

关键词: 液态有机氢化物; 储氢; 加氢; 脱氢; 催化剂

中图分类号: TQ031.4; TQ116.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)01-0086-06

Research progress in the application of catalysts for liquid organic hydrogen carrier technology

GAO Yong^{1,2}, CHEN Hui¹, LIU Feng^{1,2}, LIU Jian^{1,2}, LI Yuanming^{1,2}, LI Yunyan^{1,2*}

(1. Yunnan Precious Metals Lab Co. Ltd., Kunming 650106, China;

2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: In recent years, with the rapid development of hydrogen energy, hydrogen storage has become an important issue. Due to having advantages of its high density, high hydrogen storage efficiency and high safety, ect, liquid organic hydrogen carrier will occupy a place in the future domestic hydrogen storage and transportation market. At present, there have been many researches and applications of this technology in foreign countries, but relatively few in China. In this paper, the advantages of and difficulties in this kind of hydrogen carrier are introduced. In particular, noble metal and non-noble metal catalysts for hydrogenation and dehydrogenation are highlighted herein. Development of catalysts with high efficiency and low cost is the key to the large-scale application of liquid organic hydrogen carrier technology.

Key words: liquid organic hydrides; hydrogen storage; hydrogenation; dehydrogenation; catalyst

随着燃料电池车辆的应用推广, 液氢储运技术逐渐成为各国氢能研究的研发重点, 掌握核心的储氢技术是制约我国氢燃料电池产业化的必要条件之一。据美国能源部(DOE)网站报道, 2019 年 3 月 4 日, 美国能源部宣布提供 3100 万美元的资金来推进“H₂@Scale”计划。该计划的重点是美国在多部门、多领域中实现价格合理和大规模产氢、运输、存储和利用^[1-2]。目前, 国内产氢规模最大的是工业

副产氢, 每年产量大约几万到十几万吨, 多数氢气被用以发电或制成化工产品, 部分被化工厂使用, 但仍有大部分氢气被浪费。因此, 发展储氢技术具有很大的现实意义。常规的储氢技术主要有高压气态储氢、低温液态储氢、固态金属合金储氢以及有机液体储氢等^[3-4]。当前国内高压气态储氢和低温液态储氢技术由于安全、成本等问题发展缓慢, 金属合金储氢技术也存在成本高、技术难度大、运输不

收稿日期: 2022-04-28

基金项目: 国家自然科学基金联合项目资助(U2102214)

第一作者: 高 勇, 男, 工程师; 研究方向: 氢能与燃料电池贵金属催化材料研究; E-mail: 89128717@qq.com

*通讯作者: 栗云彦, 女, 硕士, 工程师; 研究方向: 氢能与燃料电池贵金属催化材料研究; E-mail: liyy@ipm.com.cn

便等问题。因此,从储备技术多元化考虑,运输便利、安全、实施成本低均的有机液体储氢新技术开始受到各国科学家的重视。

本文基于对有机液体储氢技术的分析,重点分析了贵金属催化剂和非贵金属催化剂在有机液体储氢技术加氢反应和脱氢反应中的应用。

1 有机液体储氢技术

有机液体储氢(Liquid organic hydrogen carrier, LOHC)技术是指以不饱和有机液体化合物为储氢剂,如苯/环己烷(cyclo-hexane, Cy)、甲苯/甲基环己烷(methylcyclohexane, MCH)、喹啉、乙基喹啉、喹啉等,利用不饱和有机化合物-氢-饱和有机化合物的可逆化学反应来实现储氢和脱氢,其中苯与甲苯是较为理想的储氢剂,Cy 和 MCH 作为氢载体(图 1)。以甲苯为例,制备出来的氢气与甲苯催化加氢反应生成甲基环己烷氢载体,由于甲基环己烷这类氢载体在常温常压下呈液态,故此类储氢载体具有较长的储氢周期且运输便利。将储氢载体运输到目的地后再对其进行催化脱氢释放出氢气以达到氢能利用的目的,脱氢后对生成的甲苯储氢剂进行回收循环使用。

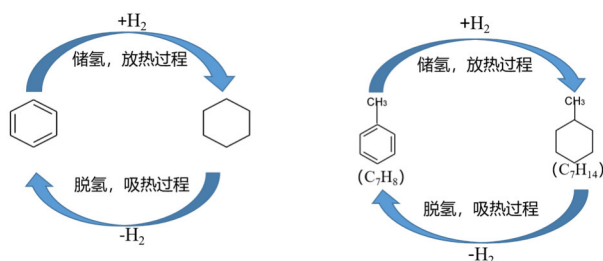


图 1 苯/环己烷、甲苯/甲基环己烷有机液体储氢系统

Fig.1 Benzene/cyclohexane and toluene/methylcyclohexane based LOHC system

有机液体储氢技术主要有以下特点: 1) 储氢量大,储氢密度高。苯和甲苯的理论储氢量(质量分数)分别为 7.19%和 6.16%,高于现有的金属氢化物储氢和高压压缩储氢的储氢量,其储氢密度也分别高达 56.0 g/L 和 47.4 g/L,有关性能参数比较见表 1。2) 储氢效率高。以 Cy 储氢构成的封闭循环系统为例,假定苯加氢反应时放出的热量可以回收的话,整个循环过程的效率高达 98%。3) 液态有机氢载体与汽油储运相似,可利用现有汽油输送管道、加油站等基础设施,尤其适合于长距离氢能输送。氢载

体 Cy 和 MCH 在室温下呈液态,与汽油类似,可以方便地利用现有的储存和运输设备,这对长距离、大规模氢能输送意义重大。4) 加脱氢反应高度可逆,储氢剂可循环使用。这些特点或使有机液体储氢技术有望成为未来主要的储运方式。

表 1 部分储氢材料的储氢性能^[5]

Tab.1 Hydrogen-storing capacity of some typical materials

储氢系统	密度/(g/L)	理论储氢量/%	储存 1 kg H ₂ 的非饱和化合物量/kg
低温吸附储存	16.90	4.76	20.0
LiAlH ₄	74.15	3.59	—
TiH ₂	150.00	3.80	25.0
FeTiH ₂	45.50	1.30	77.0
苯	56.00	7.19	12.9
甲苯	47.40	6.16	15.2
萘	65.30	7.29	12.7

目前,有机液体储氢技术也存在一些技术难题,制约其发展应用: 1) 加氢脱氢装置由于涉及高压、高温、提纯等工艺,较为复杂。2) 储氢载体脱氢是吸热反应,反应需要高温低压的条件,对催化剂性能的要求很高。

具有优良性能的催化剂能较好地降低加氢和脱氢装置的复杂程度,同时大大降低储氢成本。在脱氢催化剂性能较差的情况下,不仅脱氢转化率很低,还会产生大量的副产物,因此针对不同储氢有机液体研发在较低温度下仍具有高活性和高稳定性的脱氢催化剂成为了有机液体储氢技术的核心问题之一。下文对有机液体储氢技术中加氢和脱氢催化剂的应用和研究进展进行论述分析。

2 加氢催化剂

有机液体储氢可逆过程中的加氢反应是放热和反应体系体积减小的平衡过程。从热力学角度分析,增大反应压力和降低反应温度有利于提高芳烃加氢的转化率和选择性。因此加氢过程相对于脱氢实现工业化的难度较小,工艺技术也相对成熟。在加氢过程中催化剂对反应的转化率和选择性都有较大的影响,因此优良催化剂的选择对加氢效率的提升有很大影响。加氢催化剂的活性主要取决于负载在载体上的活性组分,常见的加氢催化剂分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂。

2.1 贵金属催化剂

在催化领域, 贵金属由于其耐腐蚀、抗氧化、耐高温且具有高活性的优良性能而备受关注, 贵金属能在催化过程中表现出高活性主要是因为其不完全填充 d 电子轨道的金属表面易吸附反应物, 且这种相互作用强度适中, 有利于中间“活性化合物”的形成。应用于有机液体储氢技术中的加氢贵金属催化剂主要有 Pt、Pd、Ru, 常用的载体有 Al_2O_3 、碳基质、 SiO_2 等。

2.1.1 Pt、Pd 基催化剂

Pt 基催化剂在炼油、不饱和化合物加氢、汽车尾气净化中脱除气体中的 CO 和 NO_x 、VOCs 处理、氧还原反应等方面具有广阔的应用前景。Pd 基催化剂因其强吸氢、解氢能力和高转化率, 成为目前重点研究的催化剂之一。如喻小龙等^[6]以一种 N 掺杂多孔炭材料为载体, 负载 Pd 催化苯甲酸加氢, 反应温度为 80°C , 反应 4 h, 转化率可达 98%, 对四氢喹啉体系, 选择性在 99% 以上, 表现出来的活性远高于商用 Pd/C 催化剂, 表观活化能为 41.1 kJ/mol , 远低于 Ru/AC 催化剂。Pawelec 等^[7]研究了 Au 对 Pd-Pt/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂改性的作用, 发现 Au 的改性不仅提高了催化剂催化萘加氢的活性, 还有效提高了其抗硫中毒的能力, 具有较好的工业应用前景。Pawelec 等^[8]以沸石和硅铝为载体负载 Pt、Pd、Pt-Pd 催化甲苯、萘、二苯并噻吩加氢脱硫反应, 结果表明所有催化剂都表现出了很好的抗硫中毒性能, 具有较高的应用价值。

新型 Pt、Pd 催化剂开发集中在提高原子利用率, 保证催化性能的同时降低贵金属负载量。提高活性金属在载体上的分散度, 将其分散成微小的纳米颗粒, 增加金属原子暴露在载体表面的机会, 可大大降低贵金属用量。如 Zhang 的团队^[9]成功地将 Pt 纳米粒子负载于 CeO_2 纳米棒上, 制备了一种高活性和高选择性的催化剂。研究发现其在喹啉的室温加氢反应中呈现出优异性能, 这主要归因于 Pt 纳米粒子与 CeO_2 纳米棒之间的电子转移导致了 Pt 的电子密度增加。

催化剂的比表面积和孔径孔径是影响催化剂活性的重要因素, 制备多孔孔径高比表面积的纳米材料催化剂是提高其性能的主要方法之一。如 Guo 等^[10]采用浸渍法将 Pd 负载于自制的富胺介孔二氧化硅空心纳米球上, 催化剂在催化喹啉加氢反应中表现出了良好的选择性和活性, 其 TOF(转换频率)值高达 5052 h^{-1} 。Bao 等^[11]以无载体的 Pd 纳米孔材料为

催化剂催化喹啉加氢, 在氢分压 0.5 MPa 、 50°C 的较为温和条件下, 获得非常好的转化率和四氢喹啉产率, 且在 6 次重复实验中未发现有钯浸出现象, 表现出了很好的稳定性和可回收性。目前, 以上新型方法制备的 Pt 基、Pd 基催化剂仍具有良好的发展前景。

2.1.2 Ru 基催化剂

钌基催化剂在加氢、氧化、氢解、氨合成和氢甲酰化等领域均具有良好的催化性能。大多数情况下, 钌基催化剂相对于 Pt、Pd 基催化剂活性较低, 但 Ru 的价格远低于 Pt、Pd、Au、Rh 等贵金属, 因此其研究同样受到重视。Wan 等^[12-13]研究了 N-乙基吡啶为储氢剂, Ru/ Al_2O_3 为催化剂催化加氢, 反应条件为 140°C , 氢压为 6 MPa , 在 600 r/min 的转速下, 反应 2 h, 储氢剂转化率可达 100%。使用新型载体能较好地提升催化剂性能, 吴富英^[14]以还原的氧化石墨烯(rGO)为载体制备了 Ru/rGO 催化剂, 探究了钌负载量、反应温度和氢压对乙基吡啶催化加氢的影响, 在 Ru 负载量为 24.94%、反应条件为 160°C 和 6 MPa 时加氢转化率较佳, 达到 97.72%。

催化剂载体表面的酸碱性也是影响催化剂性能的主要因素之一。Fang 等^[15-16]在对喹啉催化加氢反应的研究中发现, 负载于碱性载体上的 Ru 基催化剂活性比负载于酸性载体上的 Ru 基催化剂活性高。Ye 等^[17]探究了不同载体 Ru 基催化剂在喹啉加氢反应中的性能, 其催化活性顺序为: Ru/CaO>Ru/MgO>Ru/ Al_2O_3 >Ru/ TiO_2 >Ru/ ZrO_2 >Ru/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

除了以上 3 种贵金属元素的催化剂外, Rh、Ir 和 Au 基催化剂在有机液体储氢催化加氢反应中的研究报道较少, 且反应体系与上述 3 种催化剂反应体系相差较小, 在此不作介绍。

2.2 非贵金属催化剂

相对于贵金属催化剂, 廉价的过渡金属(Ni、Co、Fe)催化剂因其低成本, 独特的电子结构, 在催化加氢反应中表现出的较好活性和选择性, 成为开发新型催化体系中催化剂的有效替代品。早期研究报道主要为传统的雷尼镍(Raney-Ni), Czaplik 等^[18]以 Raney-Ni 为催化剂催化 8-羟基喹啉可达到 88% 的产率, 且可重复使用。其他非贵金属系催化剂的研究主要为以碳纳米材料、 SiO_2 、 Al_2O_3 等为载体, 采用浸渍、溶胶凝胶等方法负载活性金属制备催化剂。Beller 团队^[19-21]设计了一系列的钴基和铁基催化剂, 对非贵金属催化剂催化加氢做出了巨大的贡献。在喹啉催化加氢的实验中, 将钴盐与含氮有机分子

(摩尔比为 1:2)配位, 然后与工业氧化铝有机结合作为催化剂, 催化剂在 15 h 的平稳催化加氢过程中未检测到副产物, 循环 6 次实验后, 催化剂有轻微失活, 四氢喹啉产率达到 76%。Liu 等^[22]以碳纳米纤维为载体负载 Ni 催化苯加氢反应, 环己烷的产率可达 99.5%。宋林^[23]采用 γ - Al_2O_3 为载体, 乙二醇溶液中水合肼为还原剂制备了 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 催化 10 g 乙基吡啶加氢, 在反应温度 200°C、反应压力 6 MPa、催化剂 20% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 用量 5 g 的条件下, 加氢转化率可达 91.2%。需要指出的是虽然有些非贵金属基催化剂在相对温和的反应条件下可以多次循环使用, 但有一定的限制性, 如提高反应温度或延长反应时间等, 催化剂多次使用会出现明显的浸出和失活现象。

3 脱氢催化剂

相对于体积减小放热的催化加氢反应, 吸热的催化脱氢反应需要较高的温度(150~400°C), 相应地对脱氢催化剂的性能要求更高。有机液体储氢技术中加氢较为容易, 但脱氢十分困难, 因此对脱氢催化剂的研究报道也相对较多。由于催化脱氢为吸热反应, 反应需要大量的能量, 因此研发低温条件下仍具备高活性的催化剂是目前研究的热点。

3.1 贵金属催化剂

与加氢催化剂相同, 贵金属脱氢催化剂中研究较多的为 Pt、Pd、Ru。如 Yu 等^[24]进行了商业 Pt/C、Pd/C 和 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在酚钠-环己醇钠储氢体系中对应的动力学研究, 结果表明: 在催化加氢反应中, 5% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性最高, NaOH 溶液温度为 30°C, 反应 7.5 min 苯酚钠转化率即可达到 100%; 在催化脱氢反应中, 5%Pt/C 催化剂表现出最高的活性, 在 pH=14, 溶液温度为 100°C, 反应 72 h, 脱氢选择性和转化率均大于 99%。

同时, 为了降低贵金属用量, 提高催化剂活性和选择性, 常加入第二金属作为助催化剂制备催化剂。其原因可能是双金属的相互作用使得 C-H 断裂较为容易, 也可能起到了吸附产物芳烃的作用。具有代表性的是添加 Sn 组分可较好地减少积碳, 提高催化剂抗老化性能, 增强脱氢成环反应。如李兰清^[25]研究了 $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在环己烷多相态催化脱氢反应中的催化性能, 反应条件为温度 382°C, 进料速率 0.283 mL/min, 催化剂用量 10 g, 反应 2 h, 环己烷脱氢转化率可达 69.62%, 相对活性可维

持在 0.9853。添加其他第二组分的研究报道也较多, 余荣洪^[26]以 Pt 为主活性金属, 水滑石为载体, 探究了在碱沉淀法中加入 Ce、Zr、La、Zn 等助剂, 浸渍法负载 Pt 制备催化剂。其中 Pt/Zr-Mg-Al-200 催化剂在 325°C 反应 10 h 后, 甲基环己烷脱氢转化率达到 99.7%; Pt/Ce-Mg-Al-200 在 300°C 反应 10 h 后转化率可达 94.8%, 且这两种催化剂催化脱氢产物都只有甲苯。苗磊^[27]探究了以水滑石 Mg-Al-O 为载体负载 Pt-Fe 和 Pt-Ce 制备了双金属催化剂, 以此催化甲基环己烷脱氢, 在进料速度为 0.1 mL/min, 350°C, 催化剂质量为 0.5 g, 质量空速为 9.48 h⁻¹ 的条件下, Pt-Fe 和 Pt-Ce 催化甲基环己烷的转化率分别为 92.6%和 98.5%, 甲苯选择性均为 99.9%。

考虑贵金属价格昂贵, 为了降低贵金属用量, 也有以非贵金属为主要活性组分, 添加少量贵金属提高催化剂各个性能的研究报道。Biniwale 等^[28]探究了 Ni/ACC 催化剂对环己烷的脱氢性能, 在 20% Ni/ACC 中加入 0.5%Pt 制得双金属催化剂, 其脱氢速率较单金属催化剂的 8.49 mmol/(g_{cat}·min)提高了 1.5 倍, 且选择性也有所提升。

虽然贵金属催化剂在催化脱氢反应中各个方面的性能均表现较好, 但对于工程实际应用, 还存在价格昂贵、寿命有限、低温催化效率低等问题, 后续还需要大量的研究来攻克。值得一提的是, 在氢燃料电池汽车的使用中, 脱氢的及时性显得尤为重要, 因而提高瞬时产氢速率的问题也需要投入大量的研究。

3.2 非贵金属催化剂

在有机液体储氢催化脱氢反应中, 非贵金属催化剂研究报道的活性组分主要为单金属 Ni 和 Ni-M (M=Cu、Co、Sn、Mo 等), 这可能是因为镍系催化剂成本较为低廉, 其电子结构与贵金属铂相似, 且在催化加氢-脱氢领域具有优异的性能。

宋林^[23]研究了 Ni-Cu/ Al_2O_3 催化十二氢乙基吡啶脱氢的性能, 发现 Cu 负载量的增加能明显提高脱氢效率, 在反应温度为 230°C, 2 mL 十二氢乙基吡啶, 20%Ni-0.5%Cu/ Al_2O_3 催化剂用量 1.25 g, 脱氢转化率达 80.8%。李功华等^[29]探究了 Ni-Cu/ Al_2O_3 -ZrO₂ 催化剂催化甲基环己烷脱氢的反应性能, 实验发现 Cu 的添加可提高催化剂的活性, 最优 Ni:Cu 摩尔比为 8:2。Zr 的添加可提高催化剂稳定性, 最优 Zr:Al 摩尔比为 0.25; 在 450°C, 液态空速 10 h⁻¹ 条件下甲基环己烷转化率可达 82.6%, 甲苯选择性可达 98.2%。

在高温脱氢催化反应中,单金属 Ni 较为容易团聚失活,添加一种或两种改性金属,由于金属间的电子协同效应,可较好地提升催化剂活性和稳定性,同时也可提高镍系催化剂催化脱氢的工程应用可能性,具有良好的应用前景。

4 结语与展望

有机液体储氢因其高密度、高储氢效率、高安全性的优势,可实现大规模、长距离、长期稳定性的氢能储存和运输方式的特点,成为未来发展最有前景的一种储氢方式。

有机液体储氢技术的开发难点主要集中于储氢介质、加氢催化剂、脱氢催化剂,而其中的技术瓶颈为高效率、高选择性、高稳定性、低成本的脱氢催化剂的开发。同时,由于该反应是强吸热的非均相反应,受平衡限制,因而还需开发新型具有高选择性、高稳定性、低成本的加氢和脱氢催化剂,选择合适的反应模式,优化反应条件,以解决传热和传质问题。

参考文献:

- [1] Hydrogen Council. Hydrogen scaling up: A sustainable path-way for the global energy transition[EB/OL]. (2022-04-20). <https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-scaling-up-Hydrogen-Council>.
- [2] Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, US Department of Energy. H₂@Sale: Enabling affordable, reliable, clean, and secure energy across sectors [EB/OL]. (2022-04-20). <https://www.energy.gov/eere/office-energy-efficiency-renewable-energy>.
- [3] 黄红霞, 黄可龙, 刘素琴. 储氢技术及其关键材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 27-29.
HUANG H X, HUANG K L, LIU S Q. Progress in hydrogen storage technologies and materials[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(11): 27-29.
- [4] 唐博合金. 有机液体载体储氢催化剂的研究[J]. 上海化工, 2007, 32(1): 22-26.
TANG B H J. Research on reversible hydrogen storage in liquid organic metal hydrides[J]. Shanghai Chemical Industry, 2007, 32(1): 22-26.
- [5] 蔡卫权, 陈进富. 有机液态氢化物可逆储放氢技术进展[J]. 现代化工, 2001(11): 21-23.
CAI W Q, CHEN J F. Progresses on liquid organic hydrides in hydrogen storage and transportation[J]. Modern Chemical Industry, 2001(11): 21-23.
- [6] 喻小龙, 聂仁峰, 鲁新环, 等. 氮杂活性炭负载钯的制备及其在苯甲酸水相加氢中的应用[J]. 湖北大学学报, 2017, 39(1): 19-24.
YU X L, NIE R F, LU X H, et al. Highly active Pd nanoparticles on N-doped active carbon for the hydrogenation of benzoic acid in water[J]. Journal of Hubei University, 2017, 39(1): 19-24.
- [7] PAWELEC B, PAROLA V L, THOMAS S, et al. Enhancement of naphthalene hydrogenation over PtPd/SiO₂-Al₂O₃ catalyst modified by gold[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 253: 30-43.
- [8] PAWELEC B, MARISCAL R, NAVARRO R M, et al. Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 225: 223-237.
- [9] ZHANG S, XIA Z M, NI T, et al. Strong electronic metal-support interaction of Pt/CeO₂ enables efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature [J]. Journal of Catalysis, 2018, 359: 101-111.
- [10] GUO M, LI C, YANG Q H. Accelerated catalytic activity of Pd NPs supported on amine-rich silica hollow nanospheres for quinoline hydrogenation[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7: 2221-2227.
- [11] BAO W J, ZHUANG Q C, XU S D, et al. Investigation of electronic and ionic transport properties in α -MoO₃ cathode material by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Ionics, 2013, 19: 1005-1013.
- [12] WAN C, AN Y, CHEN F Q, et al. Kinetics of N-ethylcarbazole hydrogenation over a supported Ru catalyst for hydrogen storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(17): 7065-7069.
- [13] WAN C, AN Y, XU G, et al. Study of catalytic hydrogenation of N-ethylcarbazole over ruthenium catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 13092-13096.
- [14] 吴富英. 新型有机液体储氢剂乙基咔唑的加氢催化剂研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
WU F Y. Study on the hydrogenation effect of catalyst on new liquid hydrogen storage material N-ethylcarbazole[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [15] FANG M F, MACHALABA N, SÁNCHEZ-DELGADO R A. Hydrogenation of arenes and N-heteroaromatic compounds over ruthenium nanoparticles on poly(4-vinylpyridine): A versatile catalyst operating by a substrate-dependent dual site mechanism[J]. Dalton Transactions, 2014, 2014: 12345-12356.

- 2011, 40, 10621-10632.
- [16] FANG M F, SÁNCHEZ-DELGADO R A. Ruthenium nanoparticles supported on magnesium oxide: A versatile and recyclable dual-site catalyst for hydrogenation of mono- and poly-cyclic arenes, N-heteroaromatics, and S-heteroaromatics[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 311: 357-368.
- [17] YE T N, LI J, KITANO M, et al. Unique nanocages of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ boost heterolytic hydrogen activation and selective hydrogenation of heteroarenes over ruthenium catalyst[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19: 749-756.
- [18] CZAPLIK W M, NEUDÖRFL J M, WANGELIN A J V. On the quantitative recycling of Raney-Nickel catalysts on a lab-scale[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9, 1163-1165.
- [19] WESTERHAUS F A, JAGADEESH R V, BELLER M, et al. Heterogenized cobalt oxide catalysts for nitroarene reduction by pyrolysis of molecularly defined complexes[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5: 537-543.
- [20] JAGADEESH R V, SURKUS A E, BELLER M, et al. Nano scale Fe_2O_3 -based catalysts for selective hydrogenation of nitroarenes to aniline[J]. *Science*, 2013, 342, 1073-1076.
- [21] CUI X J, LI Y H, BELLER M, et al. Synthesis and characterization of iron-nitrogen-doped gra-phene/core-shell catalysts: Efficient oxidative dehydrogenation of N-heterocycles[J]. *JACS*, 2015, 137: 10652-10658.
- [22] LIU P L, XIE H, TAN S R, et al. Carbon nanofibers supported nickel catalyst for liquid phase hydrogenation of benzene with high activity and selectivity[J]. *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, 2009, 97: 101-108.
- [23] 宋林. 镍系催化剂对乙基咔唑加脱氢反应的催化性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- SONG L. Study on the hydrogenation and dehydrogenation reaction of N-ethylcarbazole over Ni-based catalysts[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [24] YU Y, PEI Q J, HE T. He, et al. Kinetic studies of reversible hydrogen storage over sodium phenoxide-cyclohexanolate pair in aqueous solution[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 39: 244-248.
- [25] 李兰清. 多相态条件下环己烷在 $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$ 催化作用下的高效脱氢反应研究及液体有机氢化物车载储氢系统概念设计[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- LI L Q. Efficient dehydrogenation of cyclohexane catalyzed by $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$ under multiphase reaction conditions and the conceptual design of the on-board LOH hydrogen storage system[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [26] 余荣洪. Pt/水滑石 负载型催化剂的制备及其脱氢性能的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2017.
- YU R H. Preparation and dehydrogenation properties of hydrotalcite supported Pt catalyst[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2017.
- [27] 苗磊. 负载型 Pt 基催化剂的制备及其脱氢性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2019.
- MIAO L. Preparation of supported Pt-based catalysts and their dehydrogenation properties[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2019.
- [28] BINIWALE R B, KARIYA N, ICHIKAWA M. Dehydrogenation of cyclohexane over Ni based catalysts supported on activated carbon using spray-pulsed reactor and enhancement in activity by addition of a small amount of Pt[J]. *Catalysis Letters*, 2005, 105: 83-87.
- [29] 李功华, 熊果, 赵欣, 等. $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂的制备及其脱氢性能[J]. *石油化工*, 2016, 45(7): 798-804.
- LI G H, XIONG G, ZHAO X, et al. Preparation of $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalyst and its activity in dehydrogenation of methylcyclohexane[J]. *Petrochemical Technology*, 2016, 45(7): 798-804.