

# 有机液态储氢技术研究进展

路书涵<sup>1</sup>, 龚翔<sup>1,2,3</sup>, 王斌<sup>1,2,3</sup>, 杨福胜<sup>1,2,3</sup>, 方涛<sup>1,2,3</sup>

(1.西安交通大学 化学工程与技术学院 陕西省能源化工过程强化重点实验室 新能源系统工程与装备陕西省高校工程研究中心, 陕西 西安 710049; 2.陕西氢易能源科技有限公司, 陕西 西安 712000; 3.陕西省常温常压液态储氢技术创新联合体, 陕西 西安 712000)

**摘要:**在当前全球能源结构转型和实现碳中和目标的背景下,有效的能源储存技术成为关键。特别是对于太阳能、风能等清洁能源,储能技术的应用是实现其高效利用和稳定供应的核心。氢气作为一种具有高能量密度和清洁可再生特性的能源载体,受到了广泛关注。然而,氢气的稳定性差、易泄漏和燃爆风险等问题,限制了其在能源储存和运输领域的广泛应用。目前常用的储氢技术包括高压气态储氢、液态储氢和固态储氢等。其中,有机液态储氢(Liquid Organic Hydrogen Carriers, LOHC)技术因其能够长期、大规模且稳定地储存氢气,同时有效避免氢气扩散损失,受到了特别的关注。此外,LOHC技术还具有储存条件温和、可以利用现有基础设施进行运输等优点,使其在氢能储存和运输领域具有巨大的应用潜力。基于此,从有机液态储氢载体开发、加脱氢催化剂设计及产业化研究3个维度,对LOHC技术进行了系统综述,阐述了该技术的最新研究动态。首先,针对有机液态储氢载体的研究进展,详细介绍了常见储氢载体的物理化学性质、加脱氢反应需求及其优势与局限性,并对近年来新提出的储氢体系进行了探讨,包括酰胺类和酯类储氢系统。其次,关于加脱氢催化剂的研究进展,探讨了这一领域新的研究方向。针对加脱氢反应催化剂的设计与开发,研究提出了更加多样化的新思路,例如利用粗氢、湿氢等作为氢源的加氢反应催化剂的设计;提出优化使用的储氢载体和实施反应级联等方法,以解决脱氢反应条件严苛及放氢速率缓慢的问题。再次,对产业化方面的研究进行了综述,包括经济性分析、反应器设计和工艺优化等。经济性分析表明:对于高氢需求和长距离运输,LOHC技术相较于目前最常用的高压气态储氢具有显著的经济优势。在工艺优化方面,研究提出了微波辐射、混合储氢载体等方法,以增强LOHC加脱氢反应中的传热传质效果。最后,对各研究方向的进展进行了总结,并对LOHC技术未来的发展与应用进行展望,以期通过全面讨论推动有机液体储氢技术的发展。

**关键词:**有机液态储氢;储氢载体;加氢催化剂;脱氢催化剂;经济性分析

**中图分类号:**TK91;TQ426 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2024)12-0118-16

## Research progress about liquid organic hydrogen carriers technology

LU Shuhan<sup>1</sup>, GONG Xiang<sup>1,2,3</sup>, WANG Bin<sup>1,2,3</sup>, YANG Fusheng<sup>1,2,3</sup>, FANG Tao<sup>1,2,3</sup>

(1. New Energy System Engineering and Equipment Shaanxi Provincial University Engineering Research Center, Key Laboratory of Energy and Chemical Process Enhancement in Shaanxi Province, College of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Hydrotransformer Co., Ltd., Xi'an 712000, China; 3. Shaanxi Province Normal Temperature and Pressure Liquid Hydrogen Storage Technology Innovation Consortium, Xi'an 712000, China)

**Abstract:** In the context of the current global energy structure transformation and carbon peaking and carbon neutrality goals, effective energy storage technology has become critical. Particularly for clean energy sources such as solar and wind power, the application of energy storage technology is the core for their efficient utilization and stable supply. Hydrogen, as a kind of energy carrier with high energy

收稿日期:2024-10-24;策划编辑:白娅娜;责任编辑:宫在芹 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.HH24102401

基金项目:陕西省重点研发计划资助项目(2024CY2-GJHX-14);陕西省青年科技新星资助项目(2024ZC-KJXX-073);咸阳市重大科技成果转化落地专项资助项目(L2023-ZDKJ-QCY-CGLD-GY-007)

作者简介:路书涵(2000—),男,河南南阳人,博士研究生。E-mail: l0209je175@stu.xjtu.edu.cn

通讯作者:王斌(1990—),男,山东淄博人,副研究员,博士。E-mail: dr.binwang@xjtu.edu.cn

引用格式:路书涵,龚翔,王斌,等.有机液态储氢技术研究进展[J].洁净煤技术,2024,30(12):118-133.

LU Shuhan, GONG Xiang, WANG Bin, et al. Research progress about liquid organic hydrogen carriers technology[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(12): 118-133.



density and clean, renewable characteristics, has received extensive attention. However, issues such as the poor stability of hydrogen, its tendency to leak, and the risk of combustion and explosion have limited its widespread application in energy storage and transportation. To address these challenges, researchers have proposed various hydrogen storage technologies, including high-pressure gaseous hydrogen storage, liquid hydrogen storage, and solid-state hydrogen storage, among others. Among these, Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC) technology has garnered particular interest due to its ability to store hydrogen long-term, on a large scale, and stably, while effectively avoiding hydrogen diffusion losses. Additionally, LOHC technology offers advantages such as mild storage conditions and the utilization of existing infrastructure for transportation, endowing it with significant potential in the field of hydrogen energy storage and transportation. Based on this, this paper systematically reviews LOHC technology from three dimensions: the development of liquid organic hydrogen carriers, the design of hydrogenation and dehydrogenation catalysts, and industrialization research, elaborating on the latest research trends in this technology. Firstly, regarding the research progress of liquid organic hydrogen carriers, this paper introduces in detail the physical and chemical properties of common liquid organic hydrogen carriers, the requirements of hydrogenation and dehydrogenation reactions, as well as their advantages and limitations, and discusses newly proposed hydrogen storage systems in recent years, including amide and ester hydrogen storage systems. Secondly, concerning the research progress in hydrogenation and dehydrogenation catalysts, this paper explores new research directions in this field. Researchers have proposed more diversified new ideas for the design and development of catalysts for hydrogenation reactions using crude hydrogen, wet hydrogen, and other hydrogen sources; suggestions for optimizing the use of liquid organic hydrogen carriers and implementing reaction cascades have been made to address the stringent conditions of dehydrogenation reactions and the slow rate of hydrogen release. Furthermore, this paper reviews the research on industrialization, including economic analysis, reactor design, and process optimization. Economic analysis indicates that LOHC technology has significant economic advantages over the currently most commonly used high-pressure gaseous hydrogen storage for high hydrogen demand and long-distance transportation. In terms of process optimization, researchers have proposed methods such as microwave radiation and mixed liquid organic hydrogen carriers to enhance the heat and mass transfer effects in LOHC hydrogenation and dehydrogenation reactions. Finally, this paper will summarize the progress in each research direction and outlook on the future development and application of LOHC technology, with the aim of promoting the advancement of liquid organic hydrogen carriers technology through comprehensive discussion.

**Key words:** liquid organic hydrogen carriers; hydrogen storage carriers; hydrogenation catalysts; dehydrogenation catalysts; economic analysis

## 0 引言

能源是人类文明发展的基石, 能源结构的转型推动了人类文明的发展。在当前的能源结构转型中, 太阳能发电、风能发电等清洁的新型发电方式逐步替代碳排放较大的火力发电, 需要有效的下游储存电能手段。在《“十四五”新型储能发展实施方案》中提到, 新型储能是构建新型电力系统的重要技术, 对于实现碳达峰碳中和目标具有重要支撑作用。氢气因其高能量密度 (120 MJ/kg) 和清洁无污染等优点作为一种良好的能源载体而备受关注, 在我国的氢能产业链中, 上游制氢资源丰富, 可通过多种途径制备氢气, 包括利用风光可再生能源进行电解制氢、利用石化副产品的氢气以及通过煤制氢等方式, 实现绿氢、蓝氢和灰氢等多类型氢源的供应。在下游用氢市场方面, 前景广阔, 涵盖了工业、交通运输、建筑和电力等多个领域, 具有巨大的发展潜力<sup>[1]</sup>。

然而, 我国在氢能供需方面存在严重的区域失衡问题, 且氢气存在稳定性差、易泄露以及易发生燃爆事故等问题, 因此发展安全高效的氢能储运技

术显得尤为重要和紧迫。近年来, 随着科技的进步和研究的深入, 研究者们提出了多种氢气储存和运输的技术方案, 目前常见的储氢技术根据其相态可分为高压气态储氢、液态储氢和固态储氢<sup>[2-6]</sup>, 其中的有机液态储氢技术因为独特的优势, 使得科研工作者们对其愈发关注。与其他诸多储氢方式比较, 有机液态储氢技术 (LOHC) 有以下优势: ①单位质量储氢量高; ②有机储氢载体在常温常压下为液态且无腐蚀性, 运输安全方便; ③储氢载体性质稳定, 挥发性低; ④储氢载体可循环使用, 降低成本; ⑤可以很好地和现在的汽油、柴油输送技术相结合, 不需要大范围改进基础设施。可以看出相比于其他储氢技术, LOHC 技术具有更广泛的应用场景和更大的运输范围。有机液体储氢技术主要通过可逆的加脱氢反应, 将氢气结合到有机分子中, 实现氢气的储存和释放。为确保液态有机氢载体的加脱氢反应速率和转化率, 加氢过程通常需在约 150 °C 的温度下进行, 并保持不低于 3 MPa 的氢气压力。而脱氢过程则需在不低于 200 °C 的温度下进行, 通常在常压下进行。目前, 较为成熟的有机氢载体主要包括甲苯 (TOL)、二苄基甲苯 (DBT) 和 N-乙

基咪唑 (NEC)。尽管 LOHC 技术具有储氢密度大、运输安全方便、与现有能源储运系统适配度高等优点,但仍存在加氢所需的氢气压力大、脱氢反应温度高、有机氢载体成本偏高等问题。笔者以储氢技术研究为背景,聚焦 LOHC 技术,对近年来的研究进展进行综述。首先,将介绍储氢载体的研究进展,包括新开发的醇类储氢系统。接着将综述加脱氢催化剂的研究进展,探讨其新的研究方向,适应特殊应用场景催化剂的设计开发。然后将介绍产业化方面的研究,如经济性分析、反应器设计和反应工艺优化。最后将总结各研究方向的进展,展望 LOHC 技术未来的发展与应用,旨在通过全面讨论促进有机液体储氢技术的发展。

## 1 储氢载体

有机液态储氢载体的选择通常情况下需要满足以下要求<sup>[6-7]</sup>:安全无毒,环境友好;液相温度范围宽,常温下稳定;高储氢量(质量浓度大于 56 g/L 或质量分数大于 6%),低脱氢反应焓(42~54 kJ/mol);生产成本低,循环性好,反应副产物少,使用寿命长。本部分将介绍常见储氢载体的物性、加脱氢反应需求及优缺点,并探讨近年新提出的储氢体系。本文储氢量计算方式:储氢量=总加氢相对分子质量/(贫氢介质相对分子质量+总加氢

相对分子质量)。

### 1.1 芳烃类

芳烃/环烷烃循环体系因其储氢量高、原料易得及合适的熔沸点区间,成为最早被提出的储氢载体之一<sup>[8-9]</sup>。根据环的数量,芳烃类储氢载体可分为单环芳烃、双环芳烃、多环芳烃等。常见芳烃类储氢载体的基本物理化学参数见表 1。

#### 1.1.1 单环芳烃

在 LOHC 技术中,常用的单环芳烃储氢载体主要是苯和甲苯 (TOL),它们与相应的富氢介质环己烷和甲基环己烷 (MCH) 在常温下均为液态 (图 1)。尽管 TOL/MCH 体系的储氢量 (6.18%) 略低于苯/环己烷体系 (7.19%),但仍满足 >6% 的标准,且其凝固点更低,扩展了应用范围。苯加氢生成环己烷多使用 Ru 或 Ni 催化剂,在 80~200 °C 温度和 1.0~4.0 MPa 氢气压力下进行<sup>[14-16]</sup>,环己烷的脱氢反应需要在 300~400 °C 下进行,多使用 Pt 催化剂<sup>[6,17]</sup>,也有使用混有微量铂的 Ni 催化剂<sup>[18]</sup>。使用 Ru 催化剂可在 100~120 °C 和 1~4 MPa 氢气压力下使得 TOL 加氢生成 MCH<sup>[19-21]</sup>,若使用 Ir 可将所需的氢气压力降低至 1 MPa<sup>[22]</sup>,非贵金属镍则需要把反应温度升高至 150 °C 以上<sup>[23]</sup>。由于 MCH 较高的脱氢反应焓 (68.3 kJ/mol),脱氢反应需要较高的温度 (250~450 °C)<sup>[6]</sup>。

表 1 芳烃类储氢载体的物理化学参数

Table 1 Physical and chemical parameters of aromatic liquid organic hydrogen carriers

贫氢介质	富氢介质	储氢量/%	熔点/°C		沸点/°C		脱氢反应焓/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	文献
			贫氢介质	富氢介质	贫氢介质	富氢介质		
苯	环己烷	7.19	5.5	7	80	81	68.6	[10]
甲苯 (TOL)	甲基环己烷 (MCH)	6.18	-95	-127	111	101	68.3	[11]
萘	十氢萘	7.23	80	-43	218	185	66.3	[11]
单苯基甲苯 (MBT)	H <sub>12</sub> -MBT	6.18	-30	—	280	280	63.5	[10]
联苯	双环己烷	7.22	70	-58	255	228	66.8	[10, 12]
二苯基甲苯 (DBT)	H <sub>18</sub> -DBT	6.20	-34	4	398	371	65.4	[10]
煤焦油 (CT-H <sub>0</sub> )	CT-H <sub>1</sub>	约 6.3	-10 (凝固点)	<-60 (凝固点)	—	—	—	[13]

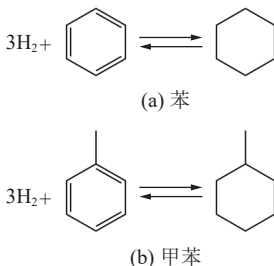


图 1 苯、甲苯加脱氢反应

单环芳烃储氢体系的优点包括原料易得、储氢量高、液态温度范围广,以及加氢反应条件要求较低。然而,其缺点同样显著,包括毒性、高脱氢反应焓导致的脱氢温度高,以及单环化合物在脱氢条件下易发生断键和开环,影响储氢载体的循环性和产生氢气的纯度。近年来,对 TOL/MCH 体系的研究主要集中在降低脱氢反应温度和减少副反应上。2020 年,日本千代田公司成功运行了基于该体系的示范项目,从国外进口了 210 t 氢气<sup>[7]</sup>。

Fig. 1 Hydrogenation reaction of benzene and toluene



### 1.1.2 双环芳烃

有机液态储氢技术所使用的双环芳烃类 LOHC 载体主要为萘、单苄基甲苯 (MBT) 和联苯 (图 2)。它们的优点是原料易得, 储氢量高, 加氢产物在室温下为液态。萘的加氢反应需要在 290 °C 和 6.8 MPa 氢气压力下才能保证其转化率<sup>[24]</sup>, 不过产生的十氢萘的结构取决于催化剂和反应温度, 例如在 200 °C 以上的条件下使用 Pd 催化剂时, 反式十氢萘选择性比较高<sup>[25]</sup>。十氢萘脱氢需要用到 Pd 或 Pt 催化剂, 在 300 °C 以上的温度下进行<sup>[26-27]</sup>。MBT 的加氢需要使用 Ru 催化剂在 150 °C 以上和 5 ~ 10 MPa 氢气压力下进行<sup>[28-29]</sup>, H<sub>12</sub>-MBT 脱氢则需要 250 °C 以上的温度<sup>[29]</sup>。没有检索到纯联苯的加脱氢反应, 但是联苯与二苄基甲烷混合体系 LOHC 加氢反应需要使用 Ru 催化剂, 并在 120 °C 和 5 MPa 的氢气压力下进行, 双环己烷脱氢需要在 295 °C 下, 使用 Pd 催化剂<sup>[30-31]</sup>。

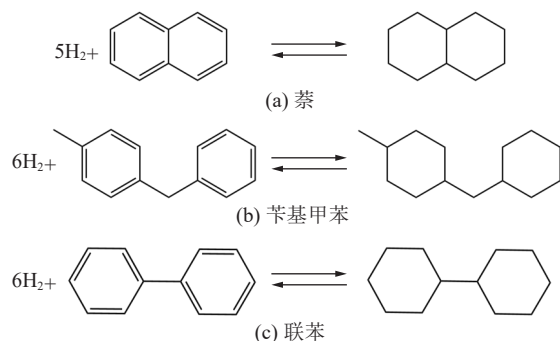


图 2 萘、苄基甲苯和联苯加脱氢反应

Fig. 2 Hydrogenation reaction of naphthalene, benzyl toluene and biphenyl

然而, 萘和联苯在室温下为固态, 这不利于储氢载体的循环使用。这些双环芳烃的脱氢反应焓较高, 需要较高的反应温度, 这不仅增加能耗, 还可能导致副反应增多, 积碳影响催化剂性能<sup>[32]</sup>, 以及氢气纯度降低。目前, 这些双环芳烃储氢载体仍处于实验室研究阶段, 尚未实现商业化应用。

### 1.1.3 多环芳烃

多环芳烃类储氢载体主要为二苄基甲苯 (DBT), DBT 在未发现储氢载体作用前主要作为导热油, 其产量大、易得, 且储氢量达到了 6% 以上。DBT 一般加氢条件为 150 ~ 200 °C 的温度和 2 ~ 5 MPa 的氢气压力, 反应需要使用 Ru 催化剂<sup>[33]</sup>。H<sub>18</sub>-DBT 脱氢需要 280 ~ 320 °C 的温度和 0.1 ~ 0.5 MPa 的环境压力, 用于该工艺的催化剂通常是负载于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 Pt 催化剂<sup>[34-36]</sup>。

DBT/H<sub>18</sub>-DBT 体系的主要缺点是较高的脱氢反

应焓 (65.4 kJ/mol) 使得脱氢过程所需温度较高。目前, 关于 DBT 的研究众多, 多数与放大应用相关。德国的 Hydrogenious LOHC Technologies 公司采用 DBT 作为储氢介质, 该公司于 2022 年在埃爾蘭根地区建设的加氢站是全球首套采用 LOHC 技术的加氢站, 为未来的加氢站建设提供了一种创新且安全的解决方案。另外 HT 公司在欧洲积极推动“绿色氢@蓝色多瑙河”项目, 实现 LOHC 技术在绿氢产业链中的应用<sup>[37]</sup>。

### 1.1.4 其他

SAMOILOV 团队<sup>[13]</sup>提出将煤焦油加氢精馏后得到的混合物作为 LOHC 进行储氢的思路 (图 3)。研究者使用含硫的 Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 10 MPa 的氢气压力和 380 ~ 390 °C 的温度下深度反应去除杂原子化合物和同时氢化原料芳烃, 得到的产物硫含量低于 5 × 10<sup>-6</sup>, 芳香族化合物几乎完全饱和。对所得氢化产物进行分馏, 回 199 ~ 224 °C 的窄馏分记为 CT-H<sub>1</sub>。选择馏分的取样间隔是为了减少所得载体中三环环烷的量, 以降低脱氢产物 (CT-H<sub>0</sub>) 在低温下流动能力的恶化。CT-H<sub>1</sub> 和 CT-H<sub>0</sub> 都是柴油燃料状液体, 测试物性发现它们具有高闪点 (78 °C 和 83 °C)、低黏度 (2.8、2.6 mm<sup>2</sup>/s) 和优异的低温性能 (凝固点分别为 <-60 °C 和 -10 °C; 倾点分别为 <-60 °C 和 -13 °C)。GC×GC/MS 分析表明, CT-H<sub>1</sub> 中 96.5% 的组分是 C<sub>10</sub>—C<sub>13</sub> 烃, 其中双环环烷占主导地位 (73.2%), 而单环和三环化合物的含量几乎相等 (分别为 12.3% 和 14.4%) (图 3)。稠环结构 (十氢萘及其异构体和其他结构类型的双环环烷烃) 约占作为主要组分的双环环烷烃的 87%, 其余 13% 为二环己基系列共轭烃和二环己基甲烷。单环环烷烃由具有广泛异构组成的烷基环己烷组成。三环化合物中主要物质为 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub> (全氢萘及其异构

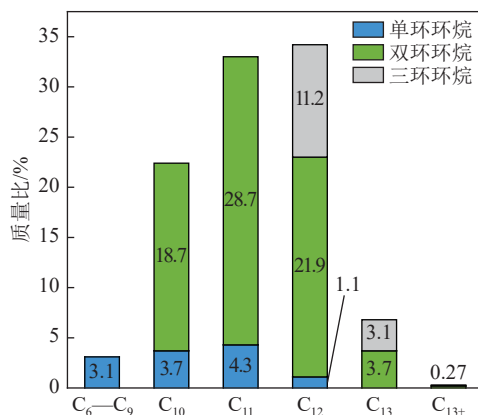


图 3 CT-H<sub>1</sub> 组分按碳数和烷基的分布<sup>[13]</sup>

Fig. 3 Distribution of CT-H<sub>1</sub> components by carbon number and alkyl group<sup>[13]</sup>

体, 占有三环化合物的 78%) 和  $C_{13}H_{22}$  (全氢茱及其异构物, 占有三环化合物的 21%)。

研究者在间歇反应器 (2% Pd/C,  $T=380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 中对 CT- $H_1$  样品进行了脱氢处理, 脱氢率为 82%~83%。此外研究者还研究了 CT- $H_1$  脱氢系统在流动反应器 (1% Pt/C,  $T=385\sim 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1\text{ MPa}$ ) 中稳定运行: 在脱氢量在 66% 时, 系统稳定运行 108 h, 且释放的氢气具有相对较高的纯度 (99.8%)。在  $T=360\sim 370\text{ }^{\circ}\text{C}$  下, 在相同催化剂存在下进行的 3 次重复加氢-脱氢循环中观察到 CT- $H_1$  性能的稳定性。尽管 CT- $H_1$  在原料易得性和储氢量方面具有优势, 但其脱氢过程相对缓慢, 需要较高温度。这限制了其在实际应用中的潜力。研究结果表明, 在

满足性能要求的前提下, 可以利用廉价的煤焦油原料, 构建一个可持续的 LOHC 系统<sup>[13]</sup>。

## 1.2 杂环芳烃类

芳烃类储氢载体具有原料易得、适宜的液态温度范围和高储氢量等优点。然而, 它们的脱氢反应焓较高, 需要较高的温度, 容易引发裂解和开环等副反应, 降低氢气纯度, 影响下游应用。因此, 研究者们提出使用脱氢反应焓较低的有机化合物, 如杂环芳烃类, 作为储氢载体。PEZ 等<sup>[38]</sup> 通过理论计算发现在碳环上引入杂原子, 特别是氮原子, 可以有效降低有机化合物的脱氢反应焓。本部分将介绍一系列单环、双环和多环氮杂环类芳烃储氢载体, 其物理化学参数见表 2。

表 2 氮杂环芳烃类储氢载体的物理化学参数

Table 2 Physical and chemical parameters of nitrogen heterocyclic aromatic liquid organic hydrogen carriers

贫氢介质	富氢介质	储氢量/%	熔点/ $^{\circ}\text{C}$		沸点/ $^{\circ}\text{C}$		脱氢反应焓/ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	文献
			贫氢介质	富氢介质	贫氢介质	富氢介质		
吡咯	四氢吡咯	5.67	-23.6	-63 <sup>(a)</sup>	130	87 <sup>(a)</sup>	—	[39]
吡啶	哌啶	7.10	-42	-10	115	106	64.6	[39-40]
2, 5-二甲基吡嗪	2, 5-二甲基哌嗪	5.30	15	113 <sup>(a)</sup>	155	162 <sup>(a)</sup>	—	[41]
N-甲基吡啶 (NMID)	$H_8$ -NMID	5.79	$\leq -20$	$\leq -20$	239	$\geq 230$	—	[39]
喹啉	十氢异喹啉	7.24	-15	27 <sup>(b)</sup>	237	212 <sup>(a)</sup>	61.9	[10]
NEC	$H_{12}$ -NEC	5.83	68	<20	270	280	50.6	[11]
吡啶 (ACD)	$H_{14}$ -ACD	7.30	108	$\leq -10$	345	$\geq 345$	—	[39]
吩嗪 (Phen)	$H_{14}$ -Phen	7.26	175	97 <sup>(b)</sup>	>360	306 <sup>(b)</sup>	—	[42]
咪唑锂 (Li-CZ)	$H_{12}$ -Li-CZ	6.53	—	—	—	—	34.2	[43]

注: <sup>(a)</sup>表示数据来自Chemspider的试验数据; <sup>(b)</sup>表示数据来自Chemspider中美国环境保护局EPISuite的预测。

### 1.2.1 单环氮杂环芳烃

在 LOHC 技术中研究的单环杂环芳烃类有机化合物主要为吡咯、吡啶和 2,5-二甲基吡嗪, 其加氢产物分别为四氢吡咯、哌啶和 2,5-二甲基哌嗪 (图 4)。吡咯/四氢吡咯和吡啶/哌啶储氢体系的贫氢介质和富氢介质在室温下均为液态, 满足液相温度范围宽的要求。FANG 等<sup>[21]</sup> 的研究表明, 在 Ru 催化剂的作用下, 当反应条件为  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、5 MPa 氢气时即可完成完全氢化。在 FUJITA 团队<sup>[41]</sup> 的研究中使用 Ir 络合物作为催化剂, 在  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  和 1.5/3 MPa 氢气条件下完成了 2,5-二甲基吡嗪的加氢反应, 在  $138\text{ }^{\circ}\text{C}$  和混有微量溶剂的条件下实现了 2,5-二甲基哌嗪的脱氢。

然而, 吡咯和吡啶均有毒、易燃, 不利于作为储氢载体的大规模推广。2,5-二甲基哌嗪的熔点较

高, 不利于循环使用。这些缺点限制了单环氮杂环芳烃在 LOHC 技术中的应用。

### 1.2.2 双环氮杂环芳烃

双环氮杂环芳烃类储氢载体主要为吡啶类化合物和喹啉类化合物 (图 5)。研究中可以用作储氢载体的吡啶类化合物有 N-甲基吡啶 (NMID)、2-甲基吡啶、2,3-二甲基吡啶和 7-乙基吡啶等。吡啶类化合物的取代基不同, 会显著影响其物化性质, 如熔沸点和反应焓。例如, NMID 在常温下为液态, 而 2-甲基吡啶熔点达到了  $57\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 在常温下为固体<sup>[39]</sup>。此外, 程寒松课题组<sup>[44-46]</sup> 通过对取代基位置、数量系统的研究发现取代基数量可能通过空间位阻效应影响反应动力学, 进而影响催化剂反应性能; 对于取代基位置, 发现 N 原子上烷基取代化合物的脱氢反应表观活化能比其他位置烷基取代化

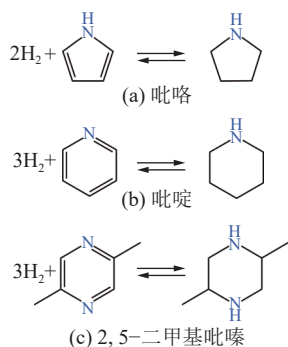


图4 吡咯、吡啶和2,5-二甲基吡嗪的加脱氢反应

Fig. 4 Hydrogenation reaction of pyrrole, pyridine and 2,5-dimethylpyrazine

合物的更高。NMID的加氢反应通常使用 Ru 或 Pd 催化剂, 在 130 ~ 150 °C、5 ~ 6 MPa 下进行, H<sub>8</sub>-NMID 脱氢反应需要在 170 ~ 190 °C 下进行, 温度越高, 脱氢反应速率越快<sup>[46-47]</sup>。

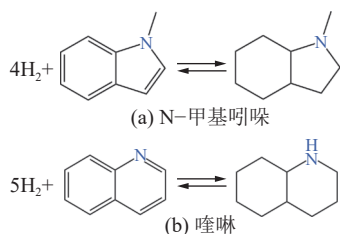


图5 N-甲基吲哚和喹啉加脱氢反应

Fig. 5 Hydrogenation reaction of N-methylindole and quinoline

目前的报道中喹啉类化合物的加氢产物主要是 1,2,3,4-四氢喹啉<sup>[48-49]</sup>, 很难直接生成十氢喹啉, 这导致如果采用喹啉作为储氢载体, 其实际储氢量很难达到理论值 (7.24%), 可能仅为 3.03%。这与同为双环氮杂环芳烃的吲哚类化合物有所不同, 推测这可能与喹啉类化合物是苯并六元氮杂环结构, 比结构为苯并五元氮杂环的吲哚类化合物电子效应更强有关<sup>[39]</sup>。喹啉加氢通常使用铂族金属 (PGM), 在 60 ~ 150 °C、1 ~ 5 MPa 氢气条件下进行<sup>[48]</sup>; 其脱氢反应包括直接脱氢和氧化脱氢两条路径<sup>[5]</sup>, LOHC 技术中主要涉及直接脱氢。1,2,3,4-四氢喹啉直接脱氢反应条件比较温和, 甚至可以在室温下反应 12 h 完成 100% 脱氢<sup>[51]</sup>。此外, 也有研究者采用电催化技术研究喹啉的加脱氢反应<sup>[52-53]</sup>。考虑到实际储氢量, 在双环氮杂环芳烃中吲哚类化合物比喹啉类化合物更适合作为储氢载体。

### 1.2.3 多环氮杂环芳烃

多环杂环芳烃主要包括 N-乙基咔唑 (NEC)、吡啶 (ACD)、吩嗪 (Phen) 以及最近提出的金属有机氢化物 (图 6)。因为较高的储氢量 (5.83%) 和低脱氢反应焓 (50.6 kJ/mol), 所以 NEC 为研究

最久、研究最多的杂环芳烃, NEC 加氢反应通常在 130 ~ 150 °C、7 ~ 8 MPa 下进行<sup>[54-55]</sup>, H<sub>12</sub>-NEC 无溶剂完全脱氢可以在 200 °C 下进行<sup>[56]</sup>。方涛、王斌团队在近 10 余 a 对 NEC 加脱氢反应限速步骤和产物结构进行了系统的探究<sup>[57]</sup>, 探究了加氢反应中催化剂氢溢流效应对 H<sub>12</sub>-NEC 异构体的分布的影响<sup>[58]</sup>, 结合理论计算发现了从 H<sub>4</sub>-NEC 到 H<sub>3</sub>-NEC 的反应过程是 H<sub>12</sub>-NEC 脱氢反应的限速步骤<sup>[59]</sup>。该团队成立了陕西氢易能源有限公司, 已推进至侧线试验阶段。

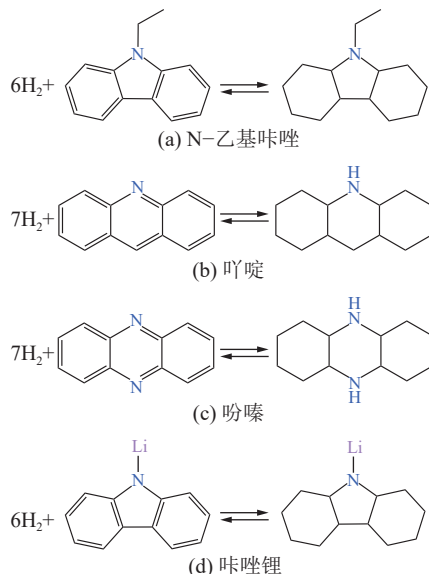


图6 N-乙基咔唑、吡啶、吩嗪和咔唑锂加脱氢反应

Fig. 6 Hydrogenation reaction of N-Ethylcarbazole, acridine, phenazine and carbazole lithium

YANG 等<sup>[60]</sup>的研究表明, 使用 Ru 催化剂 ACD 在 140 °C 以上温度、8 MPa 氢气条件下即可完成完全氢化。FORBERG 团队<sup>[42]</sup>研究了吩嗪 (Phen) 在 PdRu 催化剂作用下的循环加脱氢能力, 加氢反应在 115 °C、5 MPa 氢气压力下进行, 脱氢反应在 190 °C 下进行, 加脱氢反应均有溶剂。陈萍课题组<sup>[43]</sup>、何腾课题组<sup>[61-62]</sup>开发出一种全新的储氢材料——金属有机氢化物, 通过金属的电子供体能力调节其电子结构, 从而改变有机化合物的脱氢反应焓。该团队预测了 90 余种金属有机氢化物的热力学性质, 其中存在 20 多种具有高储氢量 (大于 35%) 和低脱氢反应焓 (25 ~ 35 kJ/mol) 的金属有机氢化物储氢载体<sup>[62]</sup>。通过理论计算, 该团队发现引入金属供电子能力越强, 金属有机氢化物的脱氢反应焓越低<sup>[43]</sup>。TAN 等<sup>[43]</sup>通过理论计算发现了一种储氢量达到 6.53% 且脱氢反应焓仅有 34.2 kJ/mol 的金属有机氢化物, 咔唑锂 (Li-CZ)。在 Ru 催化剂作用下, Li-CZ 可以在 100 °C、7 MPa 氢气压力下完成加氢过程, 而脱氢反应即使使用 Pd 催化剂, 在 200 °C



下转化率也仅有72%，达不到低温脱氢反应的预期。这里推测是 $H_{12}$ -Li-CZ在脱氢反应中呈浆状导致的，如果增强传质保证催化剂和 $H_{12}$ -Li-CZ的充分接触可以提高脱氢反应的转化率<sup>[43]</sup>。

尽管NEC在室温下为固体，但是YANG等<sup>[63]</sup>的研究显示，NEC经历10次加脱氢循环后，平均单次储氢量退化小于0.2%，且 $H_{12}$ -NEC脱氢产生的氢气纯度高达99.99%以上。与NEC/ $H_{12}$ -NEC体系相比，ACD/ $H_{14}$ -ACD、Phen/ $H_{14}$ -Phen和金属有机氢化物的储氢体系虽然理论储氢量高但是实际循环储氢量低，这些体系在实际推广应用前需要更深入的基础研究。

### 1.3 其他

除芳烃类和氮杂环芳烃类储氢载体外，近年来研究者还通过醇-胺脱氢偶联酰胺化反应和酰胺的氢化反应实现氢气的释放和存储。此外，还探索了醇类无受体脱氢制备酮类或酯类及其逆反应作为储氢循环系统<sup>[6, 64]</sup>，本部分介绍的储氢载体常见物理化学参数见表3。

#### 1.3.1 酰胺/胺和醇

由于醇类价格低廉，可以从各种工业过程甚至从木质纤维素生物质等可再生资源中广泛获得，且其有适宜的液态温度范围，因此它们是储氢载体的良好候选者（图7）。酰胺/胺&醇储氢体系具有以下优点：①贫氢介质和富氢介质较易获得；②这些

LOHC系统通常具有较高的重量储氢能力，通常在5%~7%；③理论脱氢反应焓低。这些LOHC系统通常采用均相钳形金属配合物作为催化剂。然而这些LOHC系统都存在贫氢介质熔点过高的问题，大部分酰胺类有机化合物熔点都在100℃以上，远高于其他大部分储氢载体。

以2,5-二酮哌嗪（GA）为例，其作为储氢载体时，根据HU等<sup>[65]</sup>的研究，使用钌基钳形配合物作为催化剂，在110℃、5 MPa氢气压力下对溶解于二恶烷或者四氢呋喃的GA进行加氢反应，在48 h后2-氨基乙醇（AE）的产率会大于99%。但是对于脱氢反应，即使加入溶剂GA的产率也低于70%。使用N,N'-二乙酰乙二胺（DAE）作为储氢载体时，其在二恶烷溶剂中的加氢反应使用钌基钳形配合物均相催化剂，在115℃条件下氢气压力为5 MPa时反应48 h后乙二胺（ED）的收率在95%以下。不过当氢气压力达到7 MPa，反应10 h后ED收率可以超过99%。ED与乙醇脱氢偶联生成氢气的反应同样需要二恶烷作为溶剂，不过温度仅为105℃时即可进行脱氢，DAE收率可以达到90%以上<sup>[66]</sup>。对于N,N'-(乙烷-1,2-二基)双(N-甲基甲酰胺)（BMF）与1,2-二甲基乙二胺和甲醇的储氢体系，SHAO等<sup>[73]</sup>的研究表明使用锰金属催化剂在110℃、6 MPa氢气压力下反应16 h可以将溶于1 mL二恶烷中0.5 mmol的BMF基本完全加氢为

表3 其他储氢载体的物理化学参数

Table 3 Physical and chemical parameters of other liquid organic hydrogen carriers

贫氢介质	富氢介质	储氢量/%	熔点/℃		沸点/℃		脱氢反应焓/ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	文献
			贫氢介质	富氢介质	贫氢介质	富氢介质		
2,5-二酮哌嗪（GA）	2-氨基乙醇（AE）	6.60	300	10	574 <sup>(a)</sup>	170	25.4	[65]
N,N'-二乙酰乙二胺（DAE）	乙二胺（ED）&乙醇	5.30	175 <sup>(b)</sup>	8.5 <sup>(b)</sup> / -114	439 <sup>(a)</sup>	118 <sup>(b)</sup> / 78	—	[66]
N, N'-(乙烷-1,2-二基)双(N-甲基甲酰胺)（BMF）	1,2-二甲基乙二胺&甲醇	5.30	71 <sup>(c)</sup>	1.6/ -98	274 <sup>(c)</sup>	119 <sup>(b)</sup> / 65	—	[6]
双环酰亚胺	ED & 1,4-丁二醇	6.71	224 <sup>(c)</sup>	8.5 <sup>(b)</sup> / 16 <sup>(b)</sup>	524 <sup>(c)</sup>	118 <sup>(b)</sup> / 230 <sup>(b)</sup>	—	[67]
乙烯脲（EU）	ED & 甲醇	6.56	132 <sup>(b)</sup>	8.5 <sup>(b)</sup> / -98	359 <sup>(a)</sup>	118 <sup>(b)</sup> / 65	—	[68]
乙酸乙酯	乙醇	4.38	-84 <sup>(a)</sup>	-114	77 <sup>(a)</sup>	78	12.5	[69-70]
γ-丁内酯	1,4-丁二醇	4.47	-42 <sup>(c)</sup>	16 <sup>(b)</sup>	204 <sup>(a)</sup>	230 <sup>(b)</sup>	—	[71]
低聚酯	乙二醇	<6.50	—	-13	—	195	—	[72]

注：<sup>(a)</sup>表示数据来自Chemspider中ACD/Labs感知平台——PhysChem模块的预测；<sup>(b)</sup>表示数据来自Chemspider的试验数据；<sup>(c)</sup>表示数据来自Chemspider中美国环境保护局EPISuite的预测。

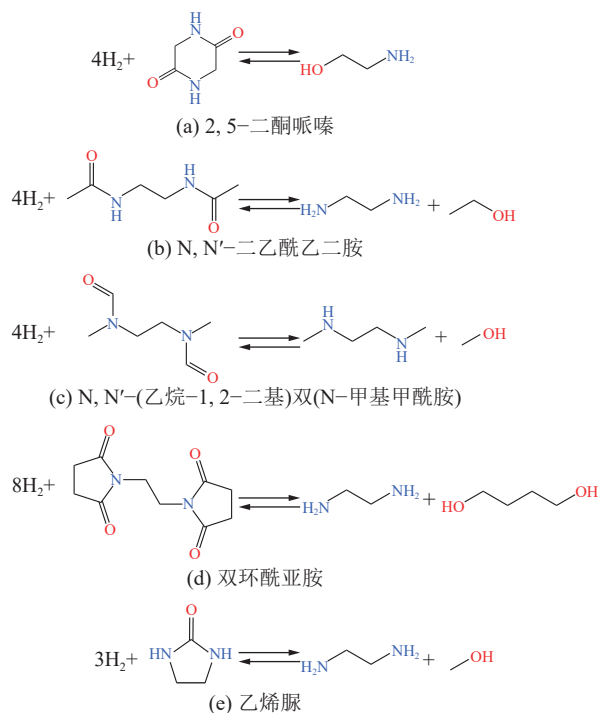


图7 2,5-二酮哌嗪、N,N'-二乙酰乙二胺、N,N'-(乙烷-1,2-二基)双(N-甲基甲酰胺)、双环酰亚胺和乙烯脲加脱氢反应

Fig. 7 Hydrogenation reaction of 2,5-diketopiperazine, N,N'-diacetylenediamine, N,N'-(ethane-1,2-diyl) bis(N-methylformamide), bicyclimide and ethylene urea

1,2-二甲基乙二胺。脱氢反应中在 165 °C、锰基钳形金属催化剂的作用下, 经过 16 h 后 1,2-二甲基乙二胺与甲醇可以以 90% 以上的选择性生成 DAE, 且产生氢气纯度可以达到 99.9% 以上。使用双环酰亚胺作为储氢载体时, 根据 KUMAR 等<sup>[67]</sup> 的研究, 双环酰亚胺在 135 °C、0.4 MPa 氢气压力下反应 40 h, 转化率可以达到 99%, ED 和 1,4-丁二醇的收率均超过 90%。对于脱氢过程, ED 和 1,4-丁二醇经过脱氢偶联形成双环酰亚胺, ED 和 1,4-丁二醇在 120 °C 下可以完全转化, 但是反应 24 h 后双环酰亚胺收率仅有 70%, 副产物为内酯 (10%) 和低聚酰胺。对于乙烯脲 (EU) /ED 和甲醇储氢体系, 根据 XIE 等<sup>[68]</sup> 的研究, 使用钌基钳形金属催化剂在 170 °C、6 MPa 氢气压力下最快需要 1.5 天 EU 可以完全转化, 且 ED 产率为 100%。对于 ED 和甲醇脱氢偶联生成氢气的反应过程, 在 150 °C 的反应温度下反应 48 h 氢气的产率可以达到 99%, 但是产物中 EU 的收率仅为 76%, 其他副产物为 N-(2-氨基乙基) 甲酰胺 (15%) 和 N,N'-(乙烷-1,2-二基) 双(N-甲基甲酰胺) (9%)。

然而, 这些储氢体系存在实际应用的缺陷: 加

氢和脱氢反应通常在溶剂中进行, 反应物量小且反应时间长; 胺和醇脱氢偶联反应的选择性难以达到 99% 以上, 导致循环中损耗较大, 难以保证长寿命循环使用。

### 1.3.2 酯类/醇类

通过催化脱氢, 醇类可以转化为羰基衍生物作为贫氢介质, 再通过氢化反应恢复为初始醇 (图 8)。ZHU 等<sup>[74]</sup> 对于乙酸乙酯/乙醇储氢体系的研究表明, 使用 Zn 改性的铜基催化剂在 250 °C、2 MPa 氢气压力下, 乙酸乙酯的转化率为 66.3%, 乙醇的选择性为 95.3%。乙醇生成氢气过程常用的催化剂包括均相的 Ru 催化剂和非均相的 Au、Ni、Cu 等金属催化剂。在中试规模<sup>[75]</sup> 的研究中, 使用铜基催化剂在 230 ~ 270 °C 下, 乙醇转化率为 31% ~ 58%, 获得的乙酸乙酯选择性约为 75% ~ 89%。在  $\gamma$ -丁内酯/1,4-丁二醇储氢体系的加氢过程中, 根据 ONODA 等<sup>[71]</sup> 研究结果, 在 130 °C 下使用含有 6,6'-二酮-2,2'-联吡啶作为功能配体的铱催化剂以及 6,6'-二羟基-2,2'-联吡啶和三乙胺作为添加剂的情况下, 在 0.8 MPa 氢气下反应 72 h 后,  $\gamma$ -丁内酯基本全部氢化为 1,4-丁二醇。1,4-丁二醇的脱氢内酯化可以在无溶剂条件下有效进行, 在 150 °C 下使用相同的铱催化剂反应 5 h 后,  $\gamma$ -丁内酯和氢气的收率可以达到 96% 和 99%。根据 ZOU 等<sup>[72]</sup> 对低聚酯混合物/乙二醇 (EG) 储氢体系的研究, 溶解于甲苯和 1,2-二甲氧基乙烷混合溶液中的低聚酯混合物加氢反应过程在使用 Ru 钳形络合物作为催化剂, 150 °C 和 4 MPa 氢气压力下反应 48 h 后转化率可以达到 100%, EG 的产率为 92%。使用同样的催化剂, 在相同的溶剂和反应温度下进行 EG 产氢反应, 在 72 h 后 EG 的转化率为 97%, 氢气的产率为 64%。

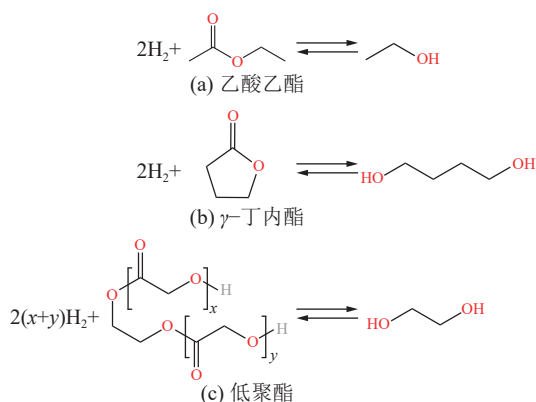


图8 乙酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯和低聚酯加脱氢反应

Fig. 8 Hydrogenation reaction of ethyl acetate,  $\gamma$ -butyrolactone and oligoesters

尽管醇类储氢体系具有原料易得、液相温度区间适宜和无毒等优点, 但其加脱氢反应时间较长、



储氢载体循环性较差, 这些问题未解决前, 不适宜作为广泛应用的储氢载体。

## 2 加脱氢反应催化剂研究

在过往的研究中, 科研工作者对储氢材料的加脱氢反应机理进行了深入探究, 继而基于对这些机理的理解, 设计并开发了一系列高性能的加脱氢催化剂。以 NEC 加脱氢反应催化剂研究为例, EBLAGON 等<sup>[76-77]</sup>通过试验结合理论计算, 构建了 NEC 加氢反应的模型。WANG 等<sup>[58]</sup>进一步研究了加氢产物异构体间的转化机理, 并基于此理论研究, 设计了具有高选择性的钌基加氢催化剂。方涛团队<sup>[59]</sup>经过长期对 NEC 加脱氢反应体系的研究, 深入探讨了  $H_{12}$ -NEC 脱氢反应的机理, 并建立了脱氢反应的模型, 首次提出  $H_4$ -NEC 到  $H_2$ -NEC 为脱氢反应的速率决定步骤, 并通过理论计算, 将这一步骤精确到  $H_4$ -NEC 脱氢为  $H_3$ -NEC 的过程。基于这些发现, 该团队根据催化剂的构效关系, 设计并开发出了 Pt、Pd 和 PdCu 合金<sup>[56-57, 59]</sup>等多种高性能催化剂。

加氢反应相较于脱氢反应更容易进行, 目前的研究焦点集中于开发成本效益高且性能优异的催化剂。针对条件更为严苛的脱氢过程, 催化剂的研究核心在于设计高效率且副反应较少的催化剂。近年来, 针对加氢与脱氢反应催化剂的设计与开发, 研究者们提出了更加多样化的新思路, 本部分将主要阐述这些创新的研究方向。

### 2.1 加氢反应催化剂

低成本且高性能的加氢反应催化剂设计始终是研究者们聚焦的热点<sup>[16, 78-79]</sup>, 然而, 近年来加氢反应催化剂的研究领域已逐步拓展至新兴的研究方向, 即利用粗氢、湿氢等作为氢源的加氢反应催化剂的设计。

WANG 团队<sup>[80]</sup>报道了一种在含 CO 的粗氢中能高效进行加氢反应的催化剂。通过浸渍还原法, 该团队制备了兼具 Ru/TiO<sub>2</sub> 加氢反应活性和 Ni/TiO<sub>2</sub> 优异抗 CO 毒化优点的 RuNi/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 其在纯氢和含 0.1% CO 的氢中对甲苯的加氢反应速率分别为 18.7、12.5 mol/(mol·h)。表征结果显示, 在混有 CO 粗氢的加氢反应中, Ru 是 CO 甲烷化的活性位点, 而 Ni 是甲苯加氢的活性位点。此外, RuO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 和 Ni 物种之间的强烈相互作用导致 Ni 位点的高度分散, 使得活性金属粒径较小, RuNi/TiO<sub>2</sub> 催化剂的活性明显优于 Ni/TiO<sub>2</sub>。这表明通过甲烷化反应快速净化 CO, 可以实现催化剂对 CO 的耐受性, 从而增强催化剂在含 CO 粗氢加氢

反应中的性能。

JORSCHICK 团队<sup>[81]</sup>的研究也证实了这一点。该团队通过半连续加氢试验发现, 向 DBT 连续供应混合气体时, 连续添加 CO 会导致 Ru、Rh 和 Pt 催化剂永久失活。然而, 在 270 °C 及以下的温度下, 氧化铝上的 Pd 催化剂在 CO 存在下对二苄基甲苯的半连续氢化中仍保持良好活性。即使在含有 60% H<sub>2</sub>, 31% CH<sub>4</sub>, 7% CO 和 2% CO<sub>2</sub> 的焦炉煤气中, DBT 的加氢量达到 78%, 氢气回收率超过 60%。分析气态副产物发现, 甲烷化和水生成是主要的加氢副产物。此外, 废气中检测到甲醇的存在。这表明, 制备能同时耐 CO 和有机底物的双功能催化剂, 可以实现对含 CO 粗氢中氢气的储存过程。

除了将杂质转化外, 也有研究者发现可以用其他方法提升催化剂对于杂质的耐受能力。FAN 等<sup>[82]</sup>报道了 Ru@TiO<sub>2-x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂在喹啉和其他具有强配位官能团的吡啶类 N-杂芳烃的部分氢化中表现出显著的化学选择性、可回收性和抗硫性。在模拟粗喹啉的噻吩杂质氢化试验中, 即使噻吩高达 2%, Ru@TiO<sub>2-x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂仍保持催化活性。此外, Ru@TiO<sub>2-x</sub>/TiO<sub>2</sub> 在粗喹啉氢化过程中至少 6 个循环内催化活性无明显降低。DFT 计算发现, Ru@TiO<sub>2-x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂对噻吩等含硫杂质优异的抗性来自于催化剂表面改性的 Ru 对杂质吸附能垒的提高。这项研究说明, 通过调整催化剂表面结构提高毒性反应物的吸附能垒, 也是提升催化剂抗毒性的有效方法。

对于电解水产生的氢气需要干燥后使用的问题, JORSCHICK 团队<sup>[83]</sup>研究了水对 DBT 加氢过程中氧化铝催化剂上 Pt、Pd、Rh 和 Ru 性能的影响以判断直接使用湿氢加氢的可行性。他们使用间歇式高压釜反应器装置, 在氢化试验中比较了纯氢气与含水氢气的反应速率和副产物形成。研究发现, 除钌外, 其他催化剂的反应速率略有降低, 这可能是因为副反应中间产物 CO 结合到催化剂的活性中心, 导致催化剂在有水情况下失活程度增强。水的存在增加了气相中较轻烷烃的含量。尽管水的存在导致 Rh、Pt 和 Pd 的副产物增加了 10%~50%, 但 Ru 催化剂中气相中烷烃含量增加了 7 倍。研究证实, 即使存在大量水, DBT 也可以轻易完全氢化, 表明湿氢可作为 LOHC 储氢的良好氢源。这允许电解生产的氢气直接连接 LOHC 加氢设备, 无需氢气干燥, 节省了干氢生产和干燥设备的投资。

### 2.2 脱氢反应催化剂

针对脱氢反应条件严苛及放氢速率缓慢的问题, 部分研究者提出了除设计高效催化剂之外的解

决策略,包括优化反应中使用的储氢载体和实施反应级联等方法。

JORSCHICK 团队<sup>[84]</sup>报告了十二氢苜基甲苯( $H_{12}$ -BT)和 $H_{18}$ -DBT混合物的脱氢反应结果。研究显示,混合这2种LOHC可以在保持蒸汽压略微增加的同时显著降低黏度。在260℃下,添加20% $H_{12}$ -BT的 $H_{18}$ -DBT比纯 $H_{18}$ -DBT提高了12%~16%的氢气释放率。这种提高可能是由于反应器中氢气分压降低(由于 $H_{12}$ -BT的蒸汽压更高)以及2种LOHC之间的转移氢化作用。与纯 $H_{18}$ -DBT相比,这种混合LOHC具有更低的黏度和更快的脱氢速度,有更广泛的应用场景。

在对储氢载体进行改进外,研究者提出级联反应降低LOHC脱氢反应温度。SIEVI等<sup>[85]</sup>提出了一种集成燃料电池的概念,能在200℃以下将 $H_{18}$ -DBT结合的氢气转化为电能。具体来说,通过在150~190℃的温度下将 $H_{18}$ -DBT、丙酮和催化剂接触,建立了一个反应级联,将丙酮转化为2-丙醇。之后,在85~90℃的质子交换膜燃料电池(PEMFC)中直接使用2-丙醇作为原料。由于丙酮是2-丙醇氧化的唯一可检测产物,可以将其回收至转移氢化反应器中。因此,2-丙醇/丙酮反应系统作为有效的氢转移系统,激活LOHC结合的氢,用于集成燃料电池的运行。这种方法不仅可以使 $H_{18}$ -DBT脱氢反应温度降低至200℃以下,而且该系统的效率大于50%,高于常规热脱氢后通过PEMFC转化的效率(约44%)。

对于 $H_{18}$ -DBT和丙酮反应级联催化剂的设计问题,ZAKGEYM等<sup>[86]</sup>开发了一种用于使用 $H_{18}$ -DBT作为唯一氢源对丙酮进行转移氢化的催化剂(Pt/SiO<sub>2</sub>)。研究中确定了制备催化剂的3个关键参数:载体材料、Pt负载和载体孔径。SiO<sub>2</sub>上Pt的有效分散存在一定问题,但能有效抑制醛醇缩合这一主要副反应。进一步研究发现,Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>可稳定合成高分散性催化剂,解决Pt有效分散的难题。载体的孔径对减少醛醇缩合副产物生成至关重要,平均孔径应超过6nm,以减少对传质效应的不利影响,维持 $H_{18}$ -DBT在催化位点的浓度,保证氢气释放,降低醛醇缩合反应倾向。

在 $H_{18}$ -DBT和丙酮反应级联之外,有研究者提出了其他的级联反应。SCHRÖDER团队<sup>[87]</sup>发现,用于从LOHC释放H<sub>2</sub>的贵金属催化剂与用于还原NO<sub>x</sub>的催化剂相似,因此提出将NO<sub>x</sub>废气通入含催化剂的LOHC,直接用LOHC中的结合氢还原NO<sub>x</sub>的思路。试验筛选了Pd/C、Pt/C和Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三种催化剂,发现Pd/C在230℃下具有最佳的转

化率(90%)和N<sub>2</sub>选择性(96%)。此外,研究者进行了更接近实际应用的含O<sub>2</sub>的NO<sub>x</sub>废气的氢化反应,但发现O<sub>2</sub>的存在对转化率和N<sub>2</sub>选择性有不利的影响。总体而言,该研究证明了使用LOHC作为氢源对NO<sub>x</sub>进行转移氢化的可行性,后续的研究中需要优化催化剂和LOHC/NO<sub>x</sub>比例。

### 3 产业化研究

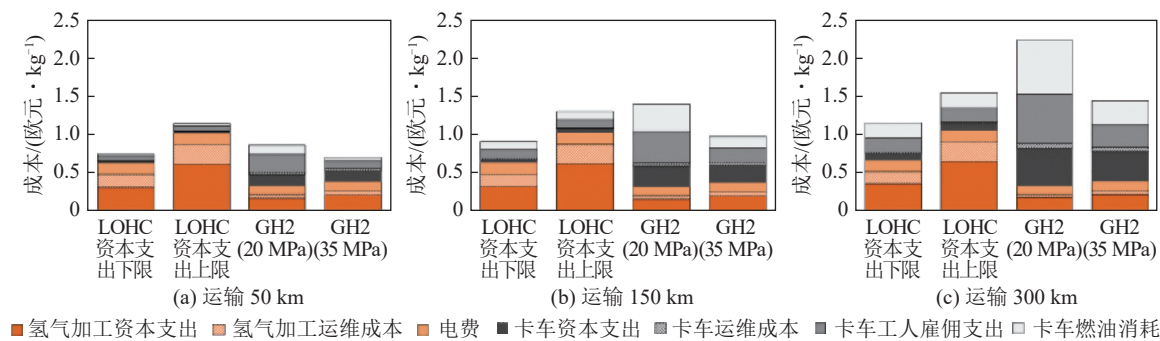
LOHC技术作为近年来兴起的新型氢能储运技术,国内外已积累一定技术基础,目前正处于工业化推广应用阶段。目前进行到产业化示范阶段的储氢体系为芳烃类和杂环芳烃类储氢载体,如日本千代田所使用的TOL/MCH体系、德国HT公司所采用的DBT/ $H_{18}$ -DBT体系和我国的氢易能源使用的混合杂环芳烃类储氢体系等。

#### 3.1 经济性分析

在产业化研究中对经济性的分析是至关重要的。HURSKAINEN等<sup>[88]</sup>创建了一个技术经济模型,比较了LOHC与压缩气体在道路运输成本方面的优劣(图9)。为应对LOHC投资成本的不确定性,采用了2种资本成本估算,参考文献中的值设定上限值和下限值<sup>[89-90]</sup>。分析显示,对于高氢需求和长距离运输,LOHC技术更具经济优势。这是因为LOHC的交付成本主要由氢气加工成本决定,而压缩气体的运输成本占比更高,使其在长距离运输中不占优势。

而且,研究显示热集成是LOHC技术的关键。如果额外生产氢气来满足脱氢反应的能源需求,将显著增加氢气消耗<sup>[91]</sup>。例如,DBT/ $H_{18}$ -DBT的脱氢焓为65kJ/mol,需要消耗27%低热值的氢气<sup>[7]</sup>。燃烧氢气提供热量时,LOHC技术在超过100km的运输距离上才与复合气瓶具有竞争力。使用外部低成本热源进行脱氢,可显著提高氢气利用效率,使LOHC成为成本最低的方法<sup>[7,91]</sup>。如果采用低脱氢反应焓的氮杂环芳烃类储氢载体可以降低对这部分氢气的消耗,提高LOHC技术的经济性。此外,若存在低成本电力供应,直接电加热的使用也具有竞争力<sup>[88]</sup>。

NIERMANN等<sup>[91]</sup>进一步研究了在欧洲供应链中,LOHC(如甲醇、DBT、NEC、TOL)的技术和经济性能,并与压缩氢和液化氢进行了比较。研究发现,尽管LOHC在生命周期相关单元和原材料方面的投资成本较高,但在长距离运输效率上可弥补这些成本。例如,压缩氢技术在短距离内有效,但成本随距离增加而上升。液化氢在输送过程中能量需求最低,但蒸发损失严重降低存储效率,因此

图9 10 MW 氢气需求案例的详细成本明细<sup>[88]</sup>Fig. 9 Detailed cost breakdowns for 10 MW hydrogen demand cases<sup>[88]</sup>

不建议在蒸发问题解决前使用。

此外,需关注 LOHC 化学品对人类健康和环境的影响。苯被分类为第 1A 类人类致癌物,可能引起生殖细胞致突变,而 TOL 被分类为可能造成生殖毒性的第 2 类物质。尽管苯、环己烯、TOL 和甲基环己烯吸入时危险,但未被分类为对人类有急性毒性。根据 GHS (全球化学品统一分类和标签制度), NEC 的大鼠口服 LD<sub>50</sub> (半数致死量) 为 5 000 mg/kg, 归类为急性口服毒性类别 5 (最低类别)<sup>[92]</sup>。储氢载体的可燃性也需考虑,因此运输、处理这些化合物时需采用安全方法,或需进一步研究以发现更安全无毒、不易燃的载体。

### 3.2 反应工艺探索

与技术成熟的压缩氢技术相比, LOHC 技术是一种较新的储氢方式。因此,目前对于工程工艺的研究主要集中在反应器设计和工艺优化上。

#### 3.2.1 反应器设计

在反应器的设计方面, JORSCHICK 等<sup>[93]</sup>设计了一种特殊加脱氢反应器 oneReactor。与传统需单独氢化和脱氢反应器相比, oneReactor 提供了更简单的存储布局 and 更高的动态性。它能在几秒内通过调整压力完成加脱氢反应转变, 这点表明 oneReactor 技术适用于 LOHC 循环稳定性测试。与传统固定床脱氢反应器相比, oneReactor 在 405 h 运行、13 个循环中保持了催化剂的稳定脱氢活性, 避免了脱氢反应活性降低和载体储氢能力下降。这归功于在加氢反应中还还原了脱氢反应中被积碳毒化的催化剂活性位点, 保持了催化剂的稳定脱氢活性。这一特点表明 oneReactor 技术可实时还原易积碳毒化的催化剂, 确保脱氢活性。

此外, PÉREZ-GIL 等<sup>[94]</sup>在 10<sup>5</sup> Pa 反应压力、400 °C 反应温度和 2 h<sup>-1</sup> 空速的条件下, 对内径 4 mm 的毫通道反应器进行了 MCH 脱氢测试。360 min 反应后, MCH 转化率超过 96%, TOL 选择性达 100%, 无副产物苯生成。整个反应时间内,

产率和选择性保持稳定。这表明毫通道反应器能有效强化 MCH 脱氢反应。

#### 3.2.2 反应工艺优化

热量传递、质量传递、动量传递对于化工过程强化至关重要, 研究者们提出一系列方法增强 LOHC 加脱氢反应中的传热传质效果。

降低储氢载体的黏度并扩大其液态温度范围, 可以增强加脱氢反应中的传质效果。SHUANG 等<sup>[95]</sup>发现, 由 40% 的 2-甲基吡啶、36% 的 N-丙基吡啶和 24% 的 NEC 组成的混合物, 其熔点为 25 °C, 储氢容量为 5.64%。这使储氢载体的熔点降至室温范围, 同时保持储氢量在 5.5% 以上。LOHC 混合物有望解决目前 LOHC 系统脱氢效果不佳和液相温度区间不适宜的问题<sup>[7, 84]</sup>。微波辐射能改善储氢载体的加热和传热, 解决储氢过程中的热量问题。与传统加热需通过多种介质到达目标相比, 微波加热具有快速、选择性和高效率等优点<sup>[96]</sup>。例如, 33 W 的微波功率可在 2 min 内将 MCH 脱氢反应器升温至 180 °C, 而 139 W 的陶瓷加热器需 35 ~ 40 min<sup>[97]</sup>。在 LOHC 工艺中应用微波技术, 可显著提升加脱氢反应效率和能量利用率。

经济技术分析表明, 热集成是提升 LOHC 技术经济性的关键。在 LOHC 加氢过程中, 回收废热用于高耗能的脱氢过程, 可提高其经济性。这些技术包括使用刚加氢的富氢介质预热反应器进料的贫氢介质、利用氢气生产现场的废热进行脱氢, 以及将氢化过程中产生的热量回收用于其他工艺流程等<sup>[7]</sup>。LI 等<sup>[98]</sup>的研究发现, 废热回收 (WHR) 能将供给下游工业氢气使用者的储氢链效率提高至 21.7%, 将供给燃料电池系统的储氢链效率提高至 40.8%。此外, 将脱氢反应与固体氧化物燃料电池 (SOFC) 耦合进行热集成, 也是一个有效策略。SOFC 系统产生的热废气可用于为脱氢反应器提供热量, 从而提高储氢系统的能量利用效率。PREUSTER 等<sup>[99]</sup>耦合 LOHC 脱氢系统与 SOFC 运行



系统,并改进耦合后系统的换热,新混合系统总体效率为45%。总之,热集成策略对提高LOHC系统能量利用效率至关重要,尤其是在LOHC技术大规模应用的情况下。

## 4 总结与展望

氢是一种清洁、高能量密度的可再生能源,能有效替代化石燃料,降低全球排放。然而,氢气的储运是氢能应用的关键挑战,LOHC技术因能长期、大规模、稳定储存氢气,同时避免氢气损失,且储存条件温和,利用现有基础设施,备受关注。本文聚焦于LOHC技术的研究进展。

在近年来的研究中,储氢载体的探索已从传统的芳烃类和杂环芳烃类有机物,延伸至酯类和酰胺类有机物。此外,有研究者采用煤焦油等廉价混合物作为储氢载体进行LOHC研究。在加氢反应催化剂的研究领域,研究者们除了致力于开发低成本、高性能的催化剂外,还提出了针对以粗氢、湿氢为氢源的特殊应用场景下的催化剂开发新方向,旨在实现储氢与提纯的一体化反应,从而拓宽加氢反应的应用范围。对于反应条件更加苛刻的脱氢反应,除了高效催化剂的设计开发外,研究者们还将关注点放在降低反应温度,并通过改进储氢载体、与其他反应级联等策略来实现这一目标。通过对LOHC系统的经济性分析,发现载体的价格和提供反应条件的费用是影响LOHC系统成本的主要因素,模型计算表明热集成技术对于LOHC系统的经济性有十分关键的影响。在反应工艺改进方面,研究者发现采用混合储氢载体、使用微波增强反应传热、采用毫通道反应器增强传质均是强化反应的有效策略。

LOHC技术作为一种新型的储氢方式,为了提高LOHC技术的经济性和广泛商业部署,进一步的工作应包括对降低储氢载体成本、寻找低脱氢反应焓的储氢载体、设计低成本加氢催化剂和高效稳定脱氢催化剂等方向的研究,这是推动LOHC技术发展的关键。此外,研究粗氢加氢和移动状态下的连续加脱氢反应,对于优化技术适用范围和扩大应用场景是至关重要。最后,对于加脱氢反应器的设计、反应工艺的优化也是产业化必不可少的。

## 参考文献 (References):

[1] 邢承治,赵明,高超,等.有机液体载氢储运技术研究进展及应用场景[J].储能科学与技术,2024,13(2):643-651.  
XING Chengzhi, ZHAO Ming, SHANG Chao, et al. Research progress and application scenarios of storage and transportation technology with liquid organic hydrogen carrier[J]. Energy Stor-

age Science and Technology, 2024, 13(2): 643-651.

[2] 钱鑫,陈义武,刘超,等.固体储氢材料研究进展及展望[J].现代化工,2024,44(3):74-78.  
QIAN Xin, CHEN Yiwu, LIU Chao, et al. Research progress and prospects of solid hydrogen storage materials[J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(3): 74-78.

[3] 王鑫,陈叔平,朱鸣.液氢储运技术发展现状与展望[J].太阳能学报,2024,45(1):500-514.  
WANG Xin, CHEN Shuping, ZHU Ming. Development status and prospect of liquid hydrogen storage and transportation technology[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2024, 45(1): 500-514.

[4] LI J, CHAI X Z, GU Y P, et al. Small-scale high-pressure hydrogen storage vessels: A review[J]. *Materials*, 2024, 17(3): 721.

[5] 周树辉,王秀林,段品佳,等.高压气态储氢技术形势分析[J].储能科学与技术,2023,12(8):2668-2679.  
ZHOU Shuhui, WANG Xiulin, DUAN Pinjia, et al. Analysis of high-pressure gaseous hydrogen storage technology[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(8): 2668-2679.

[6] ZHOU M J, MIAO Y L, GU Y W, et al. Recent advances in reversible liquid organic hydrogen carrier systems: from hydrogen carriers to catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(37): e2311355.

[7] LIN A, BAGNATO G. Revolutionising energy storage: The Latest Breakthrough in liquid organic hydrogen carriers[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 63: 315-329.

[8] ALHUMAIDAN F, CRESSWELL D, GARFORTH A. Hydrogen storage in liquid organic hydride: Producing hydrogen catalytically from methylcyclohexane[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(10): 4217-4234.

[9] ZHANG C, LIANG X Q, LIU S X. Hydrogen production by catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt catalysts supported on pyrolytic waste tire char[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(15): 8902-8907.

[10] AAKKO-SAKSA P T, COOK C, KIVIAHO J, et al. Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy-Review and discussion[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 39(6): 803-823.

[11] NIERMANN M, BECKENDORFF A, KALTSCHMITT M, et al. Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC)-Assessment based on chemical and economic properties[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(13): 6631-6654.

[12] KONNOVA M E, VOSTRIKOV S V, PIMERZIN A A, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen storage: Biphenyl as affordable liquid organic hydrogen carrier (LOHC)[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2021, 159: 106455.

[13] SULTANOVA M U, SAMOILOV V O, BORISOV R S, et al. Hydrogen storage with a naphthenic liquid organic hydrogen carrier (LOHC) obtained from coal tar[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 68: 1251-1260.

[14] PEYROVI M H, TOOSI M R. Study of benzene hydrogenation catalyzed by nickel supported on alumina in a fixed bed reactor[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2008, 94(1): 115-119.

[15] 慕新元,胡斌,夏春谷,等.低含量高活性负载钨催化剂合成及

- 苯加氢反应研究[J]. 分子催化, 2009, 23(3): 215–221.
- MU Xinyuan, HU Bin, XIA Chungu, et al. Preparation of supported Ru-catalysts with low-concentration and catalytic performance in hydrogenation of benzene[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2009, 23(3): 215–221.
- [16] KIM T W, JEONG H, BAIK J H, et al. State-of-the-art catalysts for hydrogen storage in liquid organic hydrogen carriers[J]. *Chemistry Letters*, 2022, 51(3): 239–255.
- [17] CHEN L N, VERMA P, HOU K P, et al. Reversible dehydrogenation and rehydrogenation of cyclohexane and methylcyclohexane by single-site platinum catalyst[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1092.
- [18] SOUTHALL E, LUKASHUK L. Analysis of liquid organic hydrogen carrier systems[J]. *Johnson Matthey Technology Review*, 2022, 66(3): 271–284.
- [19] TAKASAKI M, MOTOYAMA Y, HIGASHI K, et al. Ruthenium nanoparticles on nano-level-controlled carbon supports as highly effective catalysts for arene hydrogenation[J]. *Chemistry – An Asian Journal*, 2007, 2(12): 1524–1533.
- [20] LAN G J, TANG H D, ZHOU Y P, et al. Direct synthesis of ruthenium-containing ordered mesoporous carbon with tunable embedding degrees by using a boric acid-assisted approach[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(1): 353–360.
- [21] 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.
- [22] JANISZEWSKA E, KOT M, ZIELIŃSKI M. Modification of silica with  $\text{NH}_4^+$  agents to prepare an acidic support for iridium hydrogenation catalyst[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 255: 94–102.
- [23] KOT M, KIDERY S, JANISZEWSKA E, et al. Hydrogenation of toluene over nickel nanoparticles supported on SBA-3 and AISBA-3 materials[J]. *Catalysis Today*, 2020, 356: 64–72.
- [24] CUAUHTÉMOC-LÓPEZ I, JIMÉNEZ-VÁZQUEZ A, ESTUDILLO-WONG L A, et al. Naphthalene hydrogenation using Rh/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> magnetic catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2021, 360: 176–184.
- [25] RAUTANEN P A, LYLYKANGAS M S, AITTAMAA J R, et al. Liquid-phase hydrogenation of naphthalene and tetralin on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Kinetic modeling[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(24): 5966–5975.
- [26] SEBASTIÁN D, BORDEJÉ E G, CALVILLO L, et al. Hydrogen storage by decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair over platinum catalysts supported on activated carbon[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(4): 1329–1334.
- [27] MARTYNENKO E A, KONDRATIEVA V Y, FRENKEL E D, et al. Comparative study of the dehydrogenation of decalin on Pd/SiO<sub>2</sub>, Pd/MCM-48, and Pd/SBA-15 catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2024, 154(7): 3738–3748.
- [28] LEINWEBER A, MÜLLER K. Hydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier compound monobenzyl toluene: Reaction pathway and kinetic effects[J]. *Energy Technology*, 2018, 6(3): 513–520.
- [29] KIM T W, PARK S, OH J, et al. Hydrogenation of the LOHC compound monobenzyl toluene over ZrO<sub>2</sub>-supported Ru nanoparticles: A consequence of zirconium hydroxide's surface hydroxyl group and surface area[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(16): 3406–3410.
- [30] HAN D J, JO Y S, SHIN B S, et al. A novel eutectic mixture of biphenyl and diphenylmethane as a potential liquid organic hydrogen carrier: Catalytic hydrogenation[J]. *Energy Technology*, 2019, 7(1): 113–121.
- [31] JANG M, JO Y S, LEE W J, et al. A high-capacity, reversible liquid organic hydrogen carrier: H<sub>2</sub>-release properties and an application to a fuel cell[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(1): 1185–1194.
- [32] NASSREDDINE S, MASSIN L, AOUINE M, et al. Thiotolerant Ir/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional catalysts: Effect of metal-acid site balance on tetralin hydroconversion[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 278(2): 253–265.
- [33] MÜLLER K, ASLAM R, FISCHER A, et al. Experimental assessment of the degree of hydrogen loading for the dibenzyl toluene based LOHC system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(47): 22097–22103.
- [34] PENG Z M, LU H T, ZHANG S P, et al. Pt-Sn alloy nanoparticles supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the dehydrogenation of octadecahydrodibenzyltoluene[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(18): 16152–16160.
- [35] SHI L B, QI S T, SMITH K J, et al. Dehydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier perhydrodibenzyltoluene—reaction pathway over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2023, 8(1): 96–103.
- [36] XU M K, GAO R J, SHI C X, et al. Study on the dehydrogenation of perhydro-dibenzyltoluene catalyzed by Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a fixed bed reactor[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 287: 119754.
- [37] HT. We store hydrogen in a liquid organic carrier. The missing link to clean hydrogen supply chains[EB/OL]. [2024-10-20]. <https://hydrogenious.net/how/#technology>.
- [38] PEZ G P, SCOTT A R, COOPER A C, et al. Hydrogen storage by reversible hydrogenation of pi-conjugated substrates: 101833484 [P]. 2005-01-06.
- [39] 李欣雨, 唐黎磊, 李佳奇, 等. 有机液体储氢体系研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(6): 107–119.
- LI Xinyu, TANG Junlei, LI Jiaqi, et al. Research progress in hydrogen storage system of organic liquid[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(6): 107–119.
- [40] PATIL S P, BINDWAL A B, PAKADE Y B, et al. On H<sub>2</sub> supply through liquid organic hydrides—Effect of functional groups[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(25): 16214–16224.
- [41] FUJITA K I, WADA T, SHIRAIISHI T. Reversible interconversion between 2,5-dimethylpyrazine and 2,5-dimethylpiperazine by iridium-catalyzed hydrogenation/dehydrogenation for efficient

- hydrogen storage[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2017, 56(36): 10886–10889.
- [42] FORBERG D, SCHWOB T, ZAHEER M, et al. Single-catalyst high-weight% hydrogen storage in an N-heterocycle synthesized from lignin hydrogenolysis products and ammonia[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13201.
- [43] TAN K C, YU Y, CHEN R T, et al. Metallo-N-Heterocycles - A new family of hydrogen storage material[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 26: 198–202.
- [44] LI L L, YANG M, DONG Y, et al. Hydrogen storage and release from a new promising liquid organic hydrogen storage carrier (LOHC): 2-methylindole[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(36): 16129–16134.
- [45] DONG Y, ZHAO H M, ZHAO Y H, et al. Study of catalytic hydrogenation and dehydrogenation of 2,3-dimethylindole for hydrogen storage application[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(26): 15729–15737.
- [46] YANG M, CHENG G E, XIE D D, et al. Study of hydrogenation and dehydrogenation of 1-methylindole for reversible onboard hydrogen storage application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(18): 8868–8876.
- [47] LEE J, PARK B G, SUNG K, et al. Reversible Pd catalysts supported on hierarchical titanate nanosheets for an N-methylindole-based liquid organic hydrogen carrier[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(20): 13691–13703.
- [48] LU Y, YAMAMOTO Y, ALMANSOUR A I, et al. Unsupported nanoporous palladium-catalyzed chemoselective hydrogenation of quinolines: heterolytic cleavage of H<sub>2</sub> molecule[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(11): 1746–1752.
- [49] 赵建波, 袁海丰, 谢冰. 基于喹啉选择加氢反应的多相金属催化剂研究进展 [J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(2): 225–232.  
ZHAO Jianbo, YUAN Haifeng, XIE Bing. Progress on heterogeneous metal catalysts for selective hydrogenation of quinoline[J]. *Chemical Research and Application*, 2022, 34(2): 225–232.
- [50] BI X R, TANG T, MENG X, et al. Aerobic oxidative dehydrogenation of N-heterocycles over OMS-2-based nanocomposite catalysts: Preparation, characterization and kinetic study[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(2): 360–371.
- [51] YANG W J, ZHU Y T, LI J J, et al. Understanding the dehydrogenation mechanism over iron nanoparticles catalysts based on density functional theory[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(1): 286–290.
- [52] GUO S S, WU Y M, WANG C H, et al. Electrocatalytic hydrogenation of quinolines with water over a fluorine-modified cobalt catalyst[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5297.
- [53] LI W X, SUN J H, WANG Y, et al. Understanding of TEMPO-electrocatalyzed acceptorless dehydrogenation of tetrahydroquinoline by in situ extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(23): 2955–2958.
- [54] WU Y, YU H E, GUO Y R, et al. A rare earth hydride supported ruthenium catalyst for the hydrogenation of N-heterocycles: Boosting the activity *via* a new hydrogen transfer path and controlling the stereoselectivity[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(45): 10459–10465.
- [55] WANG B, WANG S Y, LU S H, et al. Trace ultrafine Ru nanoparticles on Ni/Al hydrotalcite-derived oxides supports as extremely active catalysts for N-ethylcarbazole hydrogenation[J]. *Fuel*, 2023, 339: 127338.
- [56] WANG B, LI P Y, WANG S Y, et al. Tuning the interaction between Pd and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to enhance the dehydrogenation activity and selectivity of dodecahydro-N-ethylcarbazole[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(14): 5485–5494.
- [57] WANG B, CHANG T Y, JIANG Z, et al. Component controlled synthesis of bimetallic PdCu nanoparticles supported on reduced graphene oxide for dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 251: 261–272.
- [58] WANG B, LU S H, WANG S Y, et al. Isomerization pathway of N-ethylcarbazole hydrogenation products affected by metal-support interactions[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 618: 156558.
- [59] WANG B, CHEN Y T, CHANG T Y, et al. Facet-dependent catalytic activities of Pd/rGO: Exploring dehydrogenation mechanism of dodecahydro-N-ethylcarbazole[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118658.
- [60] YANG M, XING X L, ZHU T, et al. Fast hydrogenation kinetics of acridine as a candidate of liquid organic hydrogen carrier family with high capacity[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 41: 115–119.
- [61] YU Y, HE T, WU A, et al. Reversible hydrogen uptake/release over a sodium phenoxide-cyclohexanolate pair[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2019, 58(10): 3102–3107.
- [62] JING Z J, YUAN Q Q, YU Y, et al. Developing ideal metalorganic hydrides for hydrogen storage: From theoretical prediction to rational fabrication[J]. *ACS Materials Letters*, 2021, 3(9): 1417–1425.
- [63] YANG M, HAN C Q, NI G, et al. Temperature controlled three-stage catalytic dehydrogenation and cycle performance of perhydro-9-ethylcarbazole[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 12839–12845.
- [64] YADAV V, SIVAKUMAR G, GUPTA V, et al. Recent advances in liquid organic hydrogen carriers: an alcohol-based hydrogen economy[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(24): 14712–14726.
- [65] HU P, FOGLER E, DISKIN-POSNER Y, et al. A novel liquid organic hydrogen carrier system based on catalytic peptide formation and hydrogenation[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6859.
- [66] HU P, BEN-DAVID Y, MILSTEIN D. Rechargeable hydrogen storage system based on the dehydrogenative coupling of ethylenediamine with ethanol[J]. *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics*, 2016, 55(3): 1061–1064.
- [67] KUMAR A, JANES T, ESPINOSA-JALAPA N A, et al. Selective hydrogenation of cyclic imides to diols and amines and its application in the development of a liquid organic hydrogen carrier[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(24): 7453–7457.
- [68] XIE Y J, HU P, BEN-DAVID Y, et al. A reversible liquid organic



- hydrogen carrier system based on methanol-ethylenediamine and ethylene urea[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2019, 58(15): 5105–5109.
- [69] SANTACESARIA E, TESSER R, FULIGNATI S, et al. The perspective of using the system ethanol-ethyl acetate in a liquid organic hydrogen carrier (LOHC) cycle[J]. *Processes*, 2023, 11(3): 785.
- [70] PHUNG T K. Copper-based catalysts for ethanol dehydrogenation and dehydrogenative coupling into hydrogen, acetaldehyde and ethyl acetate[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(100): 42234–42249.
- [71] ONODA M, NAGANO Y, FUJITA K I. Iridium-catalyzed dehydrogenative lactonization of 1, 4-butanediol and reversal hydrogenation: New hydrogen storage system using cheap organic resources[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(53): 28514–28520.
- [72] ZOU Y Q, VON WOLFF N, ANABY A, et al. Ethylene glycol as an efficient and reversible liquid organic hydrogen carrier[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(5): 415–422.
- [73] SHAO Z H, LI Y, LIU C G, et al. Reversible interconversion between methanol-diamine and diamide for hydrogen storage based on manganese catalyzed (de)hydrogenation[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 591.
- [74] ZHU Y M, SHI L. Zn promoted Cu–Al catalyst for hydrogenation of ethyl acetate to alcohol[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 2341–2347.
- [75] SEMENOV I P, MEN'SHCHIKOV V A, SYCHEVA O I. Pilot tests of a catalyst for the production of ethyl acetate from ethanol[J]. *Catalysis in Industry*, 2020, 12(4): 287–291.
- [76] EBLAGON K M, TAM K, TSANG S C E. Comparison of catalytic performance of supported ruthenium and rhodium for hydrogenation of 9-ethylcarbazole for hydrogen storage applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(9): 8621–8630.
- [77] EBLAGON K M, RENTSCH D, FRIEDRICH O, et al. Hydrogenation of 9-ethylcarbazole as a prototype of a liquid hydrogen carrier[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(20): 11609–11621.
- [78] ZHU T, LIU L, ZHAO Y F, et al. La promoted Ni<sub>0</sub>-Ni<sub>δ</sub>+ synergistic interaction for rapid and deep hydrogenation of liquid organic hydrogen carriers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493: 152354.
- [79] JEONG H, KIM T W, KIM M, et al. Mesoporous acidic SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support boosts nickel hydrogenation catalysis for H<sub>2</sub> storage in aromatic LOHC compounds[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(47): 15550–15563.
- [80] WANG Z H, DONG C Y, TANG X, et al. CO-tolerant RuNi/TiO<sub>2</sub> catalyst for the storage and purification of crude hydrogen[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4404.
- [81] JORSCHICK H, VOGL M, PREUSTER P, et al. Hydrogenation of liquid organic hydrogen carrier systems using multicomponent gas mixtures[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(59): 31172–31182.
- [82] FAN S R, YAO Z H, CHENG W, et al. Subsurface Ru-triggered hydrogenation capability of TiO<sub>2-x</sub> overlayer for poison-resistant reduction of N-heteroarenes[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(1): 757–765.
- [83] JORSCHICK H, BULGARIN A, ALLETSEE L, et al. Charging a liquid organic hydrogen carrier with wet hydrogen from electrolysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 4186–4194.
- [84] JORSCHICK H, GEIßELBRECHT M, EßL M, et al. Benzyltoluene/dibenzyltoluene-based mixtures as suitable liquid organic hydrogen carrier systems for low temperature applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(29): 14897–14906.
- [85] SIEVI G, GEBURTIG D, SKELEDZIC T, et al. Towards an efficient liquid organic hydrogen carrier fuel cell concept[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(7): 2305–2314.
- [86] ZAKGEYM D, ENGL T, MAHAYNI Y, et al. Development of an efficient Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst for the transfer hydrogenation from perhydro-dibenzyltoluene to acetone[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 639: 118644.
- [87] SCHRÖDER D, PREUSTER P, EßER E, et al. LOHC-bound hydrogen for catalytic NO<sub>x</sub> reduction from O<sub>2</sub><sup>-</sup> rich exhaust gas[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(69): 34498–34508.
- [88] HURSKAINEN M, IHONEN J. Techno-economic feasibility of road transport of hydrogen using liquid organic hydrogen carriers[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(56): 32098–32112.
- [89] EYPASCH M, SCHIMPE M, KANWAR A, et al. Model-based techno-economic evaluation of an electricity storage system based on liquid organic hydrogen carriers[J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 320–330.
- [90] REUß M, GRUBE T, ROBINIUS M, et al. Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model[J]. *Applied Energy*, 2017, 200: 290–302.
- [91] NIERMANN M, TIMMERBERG S, DRÜNERT S, et al. Liquid Organic Hydrogen Carriers and alternatives for international transport of renewable hydrogen[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 135: 110171.
- [92] MARKIEWICZ M, ZHANG Y Q, EMPL M T, et al. Hazard assessment of quinaldine-, alkylcarbazole-, benzene- and toluene-based liquid organic hydrogen carrier (LOHCs) systems[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(1): 366–383.
- [93] JORSCHICK H, DÜRR S, PREUSTER P, et al. Operational stability of a LOHC-based hot pressure swing reactor for hydrogen storage[J]. *Energy Technology*, 2019, 7(1): 146–152.
- [94] PÉREZ-GIL S, SANTOS-MORENO S, GARCÍA C D, et al. Process intensification in the continuous dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene[J]. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 2024, 203: 109904.
- [95] SHUANG H L, CHEN H, WU F, et al. Catalytic dehydrogenation of hydrogen-rich liquid organic hydrogen carriers by palladium oxide supported on activated carbon[J]. *Fuel*, 2020, 275: 117896.
- [96] YANG Y K, WU Z, LI R Q, et al. Review on the thermal neutrality

of application-oriented liquid organic hydrogen carrier for hydrogen energy storage and delivery[J]. [Results in Engineering](#), 2023, 19: 101394.

- [97] HORIKOSHI S, KAMATA M, SUMI T, et al. Selective heating of Pd/AC catalyst in heterogeneous systems for the microwave-assisted continuous hydrogen evolution from organic hydrides: temperature distribution in the fixed-bed reactor[J]. [International Journal of Hydrogen Energy](#), 2016, 41(28): 12029–12037.

- [98] LI L Q, VELLAYANI ARAVIND P, WOUDESTRA T, et al. Assessing the waste heat recovery potential of liquid organic hydrogen carrier chains[J]. [Energy Conversion and Management](#), 2023, 276: 116555.

- [99] PREUSTER P, FANG Q P, PETERS R, et al. Solid oxide fuel cell operating on liquid organic hydrogen carrier-based hydrogen-making full use of heat integration potentials[J]. [International Journal of Hydrogen Energy](#), 2018, 43(3): 1758–1768.