

(21)申請案號：109115135

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 06 日

(51)Int. Cl. : *B01J32/00 (2006.01)**B01J23/40 (2006.01)**B01J23/56 (2006.01)**B01J37/02 (2006.01)**C01B3/26 (2006.01)*

(30)優先權：2019/05/06 中國大陸

201910370696.X

(71)申請人：大陸商中國石油化工科技開發有限公司(中國大陸) CHINA PETROCHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)

中國大陸

(72)發明人：林偉 LIN, WEI (CN)；楊雪 YANG, XUE (CN)；宋海濤 SONG, HAITAO (CN)；孫敏 SUN, MIN (CN)

(74)代理人：陳展俊

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：3 共 106 頁

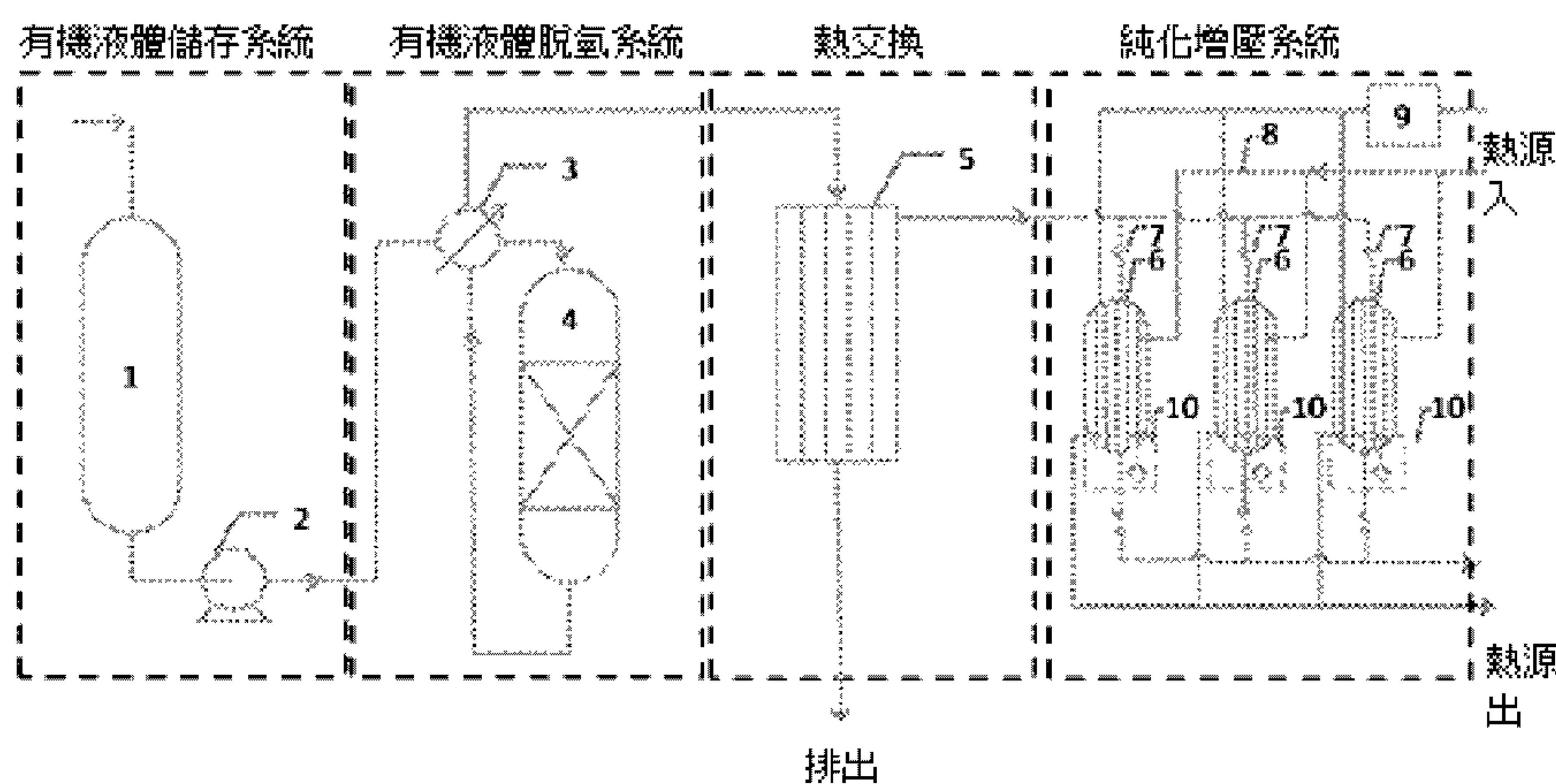
(54)名稱

有機儲氫原料脫氫催化劑以及該催化劑的載體、儲氫合金、和提供高純度氫氣的方法

(57)摘要

本發明涉及一種用於有機儲氫原料脫氫生成氫氣的催化劑及該催化劑的載體以及其製備方法；本發明還涉及一種儲氫合金以及其製備方法；本發明還涉及一種提供高純度氫氣的方法、一種高效分散式製高純高壓氫氣的方法、一種提供高純高壓氫氣的系統、一種移動式供氫系統和一種分散式供氫裝置。

指定代表圖：



【圖3】

符號簡單說明：

- 1:有機液體儲存罐
- 2:原料泵
- 3:熱交換器
- 4:脫氫反應器
- 5:熱交換器
- 6:儲氫罐
- 7:單向閥
- 8:能量傳遞體系統
- 9:吹掃系統
- 10:儲氫控制系統



202106384

【發明摘要】

【中文發明名稱】 有機儲氫原料脫氫催化劑以及該催化劑的載體、儲氫合金、和提供高純度氫氣的方法

【中文】

本發明涉及一種用於有機儲氫原料脫氫生成氫氣的催化劑及該催化劑的載體以及其製備方法；本發明還涉及一種儲氫合金以及其製備方法；本發明還涉及一種提供高純度氫氣的方法、一種高效分散式製高純高壓氫氣的方法、一種提供高純高壓氫氣的系統、一種移動式供氫系統和一種分散式供氫裝置。

【指定代表圖】 圖3

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 有機液體儲存罐
- 2 原料泵
- 3 熱交換器
- 4 脫氫反應器
- 5 熱交換器
- 6 儲氫罐
- 7 單向閥
- 8 能量傳遞體系統
- 9 吹掃系統
- 10 儲氫控制系統

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 有機儲氫原料脫氫催化劑以及該催化劑的載體、儲氫合金、和提供高純度氫氣的方法

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種用於有機儲氫原料脫氫生成氫氣的催化劑及該催化劑的載體以及其製備方法；本發明還涉及一種儲氫合金以及其製備方法；本發明還涉及一種提供高純度氫氣的方法、一種高效分散式製高純高壓氫氣的方法、一種提供高純高壓氫氣的系統、一種移動式供氫系統和一種分散式供氫裝置。

【先前技術】

【0002】 氫氣作為可再生能源，不僅能效高，而且幾乎不產生廢棄物。發展氫氣能源有望成為提高能效，降低石油消費，改善生態環境，保障能源安全的重要途徑，可持續，高效率的規模製氫技術的開發，已成為氫能時代的迫切需求。

【0003】 氫氣在通常條件下以氣態形式存在，且易燃，易爆，易擴散，使得人們在實際應用中要優先考慮氫的儲存和運輸中的安全，高效和無洩漏損失問題，這就給儲存和運輸帶來很大的困難。因此，氫能利用需要解決氫氣的儲運問題。

【0004】 氫氣直接從生產場地通過高壓氣態運輸到加氫站，運輸成本較高，且長距離運輸也存在一定的交通安全隱患；採用高壓氣態儲存氫氣，儲氫罐成本高，占地面積大，也存在較大的安全隱患。

【發明內容】

【0005】 本發明要解決的一個技術問題是提供一種用於有機儲氫化合物脫氫製備氫氣的催化劑以及該催化劑的載體。本發明要解決的另一個技術問題是提供一種用於含有機物氫氣純化方法的儲氫合金及其製備方法。本發明要解決的另一個技術問題是提供一種提供高純度氫氣的方法、一種高效分散式製高純高壓氫氣的方法、一種提供高純高壓氫氣的系統、一種移動式供氫系統和一種分散式供氫裝置。

【0006】 為此，本發明提供以下技術方案：

【0007】 1. 一種提供高純度氫氣的方法，該方法包括：

【0008】 （1）使有機液體儲氫原料與脫氫催化劑接觸反應，得到含有氫氣的脫氫反應產物；

【0009】 （2）將脫氫反應產物冷卻，得到液體產物和富氫氣體產物，收集液體產物；

【0010】 （3）使富氫氣體與儲氫合金接觸，得到含氫合金，收集未吸附的氣體；

【0011】 （3a）任選地，除去含氫合金儲存容器中的有機物；

【0012】 （4）加熱含氫合金，釋放氫氣。

【0013】 2. 根據前述技術方案中任一項的提供高純度氫氣的方法，其特徵在於，在（1）中：

【0014】 有機液體儲氫原料與脫氫催化劑接觸反應的反應溫度為150-450°C（例如，200-400°C，300-350°C）；

【0015】 有機液體儲氫原料與脫氫催化劑接觸反應的重時空速0.5-50小時⁻¹（例如，1-45小時⁻¹，2-30小時⁻¹）；

【0016】 有機液體儲氫原料與脫氫催化劑接觸反應的壓力為0.03-5MPa（錶壓）（例如0.3-5MPa，0.1-3MPa，0.5-2MPa或0.2-1.6MPa）；

【0017】 任選地，使有機液體儲氫原料與氫氣混合後與脫氫催化劑接觸，氫氫比（氫氣與有機液體儲氫原料的摩爾比）為0-10（例如0-8）。

【0018】 3. 根據前述技術方案中任一項的提供高純度氫氣的方法，其特徵在於，在（2）中，

【0019】 將脫氫反應產物冷卻的冷卻溫度低於液體產物中的有機物的沸點溫度；優選的，低於其中的常溫常壓下為液態的沸點最低有機物的沸點溫度。

【0020】 4. 根據前述技術方案中任一項的提供高純度氫氣的方法，其特徵在於，在（3）中，

【0021】 所述的富氫氣體為富氫氣體產物或富氫氣體產物經過進一步分離得到的含氫氣的氣體，所述的進一步分離的方法包括變溫分離，膜分離，變壓吸附分離或它們的組合；

【0022】 所述的富氫氣體中氫氣的質量份數為≥80%（例如80-99%，優選為≥85%，更優選為≥90%）。

【0023】 5. 根據前述技術方案中任一項的提供高純度氫氣的方法，其特徵在於，在（3）中，

【0024】 所述的富氫氣體與儲氫合金的接觸在一個或多個儲氫合金儲存容器中進行；

【0025】 所述的儲氫合金可以是一種或者多種，多種儲氫合金可以混合使用，也可以串聯使用或並聯使用或串並聯混合使用；

【0026】 所述的富氫氣體與儲氫合金接觸的壓力為0.001-5MPa（例如，0.01-5MPa，0.03-4MPa，0.05-5MPa，0.08-2MPa，0.05-3MPa，0.1-1MPa），當儲氫合金儲存容器為多個，且存在儲氫容器串聯的情況，按照富氫氣體物流方向，最後接觸儲氫合金的接觸壓力（也稱為吸氫壓力）為0.05-5MPa（例如0.1-1MPa）；

【0027】 所述的富氫氣體與儲氫合金接觸的溫度（也稱為吸氫溫度）為-70至100°C（例如，-50至90°C，-30至80°C）；

【0028】 與儲氫合金接觸時，所述的富氫氣體的溫度低於有機液體儲氫原料在常壓下的沸點溫度。

【0029】 6. 根據前述技術方案中任一項的提供高純度氫氣的方法，其特徵在於，在（3）中，

【0030】 所述的儲氫合金儲存容器為一個或多個，其中按照接觸氫氣的順序，最後與氫氣接觸的儲氫合金儲存容器中的儲氫合金為具有高平衡壓力的儲氫合金，所述的具有高平衡壓力的儲氫合金為在溫度為150-450°C之間至少存在一個溫度點，氫氣吸收的平衡壓力大於等於35MPa；優選的，至少一個儲氫合金儲存容器中的儲氫合金為具有高平衡壓力的儲氫合金。

【0031】 7. 根據前述技術方案中任一項的提供高純度氫氣的方法，其特徵在於，進行步驟（3a），其中除去含氫合金儲存容器中的有機物採用吹掃的方法（例如使用氫氣吹掃，其方法例如：儲氫合金達到預定的吸附量以後，停止向儲氫合金供應富氫氣體，使氫氣通過含氫合金，將含氫合金和含氫合金儲存容器(也稱儲氫合金儲存容器)中的有機氣體帶出，引入儲罐儲存或者使用其它儲氫合金儲存容器中的儲氫合金吸收；其中優選的，吹掃用氫氣的純度大於90重量%，更優選大於95重量%，例如大於99重量%）。

【0032】 8. 根據前述技術方案中任一項的提供高純度氫氣的方法，其特徵在於，在（4）中：

【0033】 儲氫合金釋放的氫氣的溫度（即，加熱儲氫合金的溫度，簡稱放氫溫度）為150-450°C，釋放的氫氣的壓力為 $\geq 35\text{MPa}$ （例如為35-100MPa）以得到高純高壓氫氣，或者釋放的氫氣的分壓為0.1-5MPa以得到高純氫氣，其中放氫溫度高於吸氫溫度。

【0034】 9. 根據前述技術方案中任一項的提供高純度氫氣的方法，其特徵在於，還包括使含氫合金釋放氫氣，釋放的氫氣與不同的儲氫合金接觸形成含氫合金，該過程重複一次或多次，其中至少最後一次的重複過程所用的儲氫合金為具有高平衡壓力的儲氫合金。

【0035】 10. 根據前述技術方案中任一項的提供高純度氫氣的方法，其特徵在於，

【0036】 所述的儲氫合金為第一儲氫合金與第二儲氫合金聯用；

【0037】 第一儲氫合金為鎂系 A_2B 型儲氫合金，用於富氫氣體接觸，

【0038】 第二儲氫合金用於將第一儲氫氫氣增壓，第二儲氫合金為具有高平衡壓力的儲氫合金，第二儲氫合金為稀土系 AB_5 型，鋳鈦系 AB_2 型，鈦系 AB 型儲氫合金中的一種或者多種；

【0039】 富氫氣體先經過第一儲氫合金，進行雜質分離；然後使第一儲氫合金釋放出的高純氫氣與第二儲氫合金進行接觸，然後使第二儲氫合金在高壓下釋放氫氣。

【0040】 第一儲氫合金放氫溫度高於第二儲氫合金吸氫溫度，溫差優選 $\geq 100^\circ\text{C}$ （例如 $350^\circ\text{C} \geq \text{溫差} \geq 150^\circ\text{C}$ ）；

【0041】 第一儲氫合金和第二儲氫合金在不同的儲氫合金儲存罐中，且第一儲氫合金儲存罐和第二儲氫合金儲存罐中間有熱交換系統；

【0042】 富氫氣體與第一儲氫合金接觸的吸氫溫度為 $20-150^\circ\text{C}$ （例如 $50-100^\circ\text{C}$ ），氫氣分壓為 $0.001-0.1\text{MPa}$ （ $0.001-0.03\text{MPa}$ ）；

【0043】 第一儲氫合金釋放氫氣的溫度（放氫溫度）為 $150-450^\circ\text{C}$ （例如 $200-350^\circ\text{C}$ ），放氫的氫氣分壓為 $0.1-5\text{MPa}$ （例如 $0.1-1\text{MPa}$ ）；

【0044】 第二儲氫合金吸收氫氣的吸氫溫度為 -70 至 100°C （例如 -30 至 100°C ），吸氫的氫氣分壓為 $0.1-5\text{MPa}$ （例如 $0.1-1\text{MPa}$ ），

【0045】 第二儲氫合金放氫溫度為 $150-450^\circ\text{C}$ （例如 $200-350^\circ\text{C}$ ），放氫的氫氣分壓為 $\geq 35\text{MPa}$ （例如 $35-100\text{MPa}$ ）。

【0046】 11. 根據前述技術方案中任一項的提供高純度氫氣的方法，其特徵在於，

【0047】 所述的有機液體儲氫原料為分子中含有環的有機化合物，其任選地含有雜原子，所述的雜原子可以處於環上；

【0048】 例如，含有環烷烴環的飽和或不飽和烴，如不含雜環原子的含有環烷烴環的飽和或不飽和烴，更具體地，芳環和環烷烴的環總數小於等於2的不含雜環原子的含有環烷烴環的飽和或不飽和烴，例如，環己烷，甲基環己烷，十氫萘，雙環己烷；以及含雜原子的含有環烷烴環的飽和或不飽和烴，例如，含氮雜環化合物，以及含氮/硼雜環化合物，所述的含氮雜環化合物包括十氫吡啶，十二氫乙基吡啶，二氫吡啶，4-胺基吡啶，吡啶-4-羧胺，全氫-4,7-菲洛林，2-甲基-1,2,3,4-四氫喹啉，2,6-二甲基十氫-1,5-萘啶中的一種或者幾種；所述的含氮/硼雜環化合物包括：1,2-硼雜氮雜-環己烷，3-甲基-1,2-硼雜氮雜-環戊烷中的一種或者多種。

【0049】 12. 根據前述技術方案中任一項的提供高純度氫氣的方法，其特徵在於，

【0050】 還包括將釋放的氫氣引入到氫氣儲罐以儲存氫氣；或者所得到的高純高壓氫氣可以直接用於氫燃料電池車加注。

【0051】 13. 一種高效分散式製高純高壓氫氣的方法，該方法包括：

【0052】 在脫氫反應器中，將液體有機儲氫原料在脫氫催化劑的存在下進行脫氫反應得到包括氫氣的脫氫反應產物；

【0053】 在冷卻分離裝置中，將脫氫反應產物冷卻並分離，得到富氫物流和有機液體；

【0054】 在儲氫合金儲存容器中，使富氫物流或純化後的富氫物流與儲氫合金接觸，得到含氫合金；

【0055】 氫氣吹掃除去儲氫合金儲存容器中的有機物；其中，吹掃氫氣的純度優選大於90重量%（例如大於95重量%，大於99重量%）；

【0056】 將含氫合金加熱釋放氫氣，得到高壓氫氣和將得到的高壓氫氣提供給用氫裝置或高壓氫氣儲存罐儲存。

【0057】 14. 一種提供高純高壓氫氣的系統，包括：

【0058】 有機液體儲氫原料儲存和供應裝置，用於儲存有機液體儲氫原料和向脫氫反應器提供有機液體儲氫原料；

【0059】 脫氫後液體儲存裝置，用於儲存有機液體儲氫原料脫氫後得到的液體產物；

【0060】 脫氫反應器裝置，用於將有機液體儲氫原料在脫氫催化劑的作用下進行脫氫反應得到包括氫氣的脫氫反應產物；

【0061】 冷卻分離裝置，用於將脫氫反應產物分離得到富氫氣體產物和液體產物；

【0062】 儲氫-供氫裝置，其包括儲氫合金儲存容器，儲氫合金加熱系統，用於將富氫氣體與儲氫合金在低溫低壓下接觸吸氫，吸附飽和後加熱脫氫；

【0063】 任選的吹掃裝置用於除去儲氫容器中的有機物；

【0064】 氫氣供應裝置，將高壓氫氣提供給用氫裝置或氫氣儲存罐；

【0065】 優選地，所述的系統設置集成建造在貨櫃內，作為貨櫃式製氫系統置於加氫站使用，或直接建造在加氫站使用；

【0066】 優選地，所述的儲氫-供氫裝置包括一個或多個儲氫合金儲存容器，多個儲氫合金儲存容器可以並聯或串聯或者並聯和串聯混合聯接；

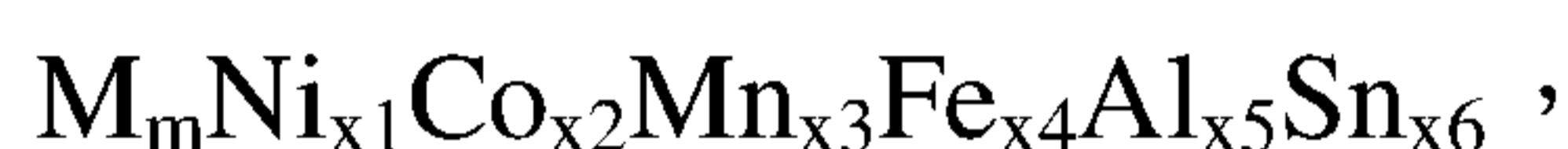
【0067】 優選地，至少一個所述的儲氫合金儲存容器為耐高壓容器和/或所述的氫氣供應裝置為耐高壓的裝置，例如其耐受壓力為35MPa以上。

【0068】 15. 一種移動式供氫系統，包括運輸車輛和設置在運輸車輛上的根據前述技術方案中任一項的提供高純高壓氫氣的系統。

【0069】 16. 一種分散式供氫裝置，包括根據前述技術方案中任一項的提供高純高壓氫氣的系統，並且任選地包括高壓氫氣貯存罐。

【0070】 17. 一種儲氫合金或者根據前述技術方案中任一項的方法、系統或裝置，其特徵在於，所述的儲氫合金為稀土系 AB_5 型，鋳鈦系 AB_2 型，鈦系 AB 型，鎂系 A_2B 型以及釩基固溶體型儲氫合金中的一種或者多種，其中

【0071】 所述的稀土系 AB_5 型儲氫合金的分子運算式為：



【0072】 $4.5 \leq x1+x2+x3+x4+x5+x6 \leq 5.5$ ，

【0073】 其中， M_m 為 $La_{y1}Ce_{y2}Nd_{y3}Pr_{y4}Y_{y5}$ ，

【0074】 $y1+y2+y3+y4+y5=1$ ，

【0075】 其中，

【0076】 $0.4 \leq y1 \leq 0.99$ （例如， $0.4 \leq y1 \leq 0.8$ ）， $0 \leq y2 \leq 0.45$ （例如， $0.1 \leq y2 \leq 0.45$ ）， $0 \leq y3 \leq 0.2$ （例如， $0 \leq y3 \leq 0.2$ ）， $0 \leq y4 \leq 0.05$ （例如， $0 \leq y4 \leq 0.05$ ）， $0.01 \leq y5 \leq 0.1$ （例如， $0.01 \leq y5 \leq 0.05$ ）， $3 \leq x1 \leq 5.45$ （例如， $3 \leq x1 \leq 4.9$ ）， $0 \leq x2 \leq 1.5$ （例如， $0.1 \leq x2 \leq 1$ ）， $0 \leq x3 \leq 0.8$ （例如， $0.1 \leq x3 \leq 0.6$ ）， $0 \leq x4 \leq 0.8$ （例如， $0.1 \leq x4 \leq 0.6$ ）， $0 \leq x5 \leq 0.75$ （例如， $0.05 \leq x5 \leq 0.5$ ）， $0 \leq x6 \leq 0.2$ ；（例如， $0 \leq x6 \leq 0.15$ ）；

【0077】 所述的鋳鈦系 AB_2 型儲氫合金的的分子運算式為 AB_2 ，其中

【0078】 $A=Mg_{x1}Ca_{x2}Ti_{x3}Zr_{x4}Y_{x5}La_{x6}$ ， $x1+x2+x3+x4+x5+x6=0.9-1.1$ ，

【0079】 $B = V_{y1}Cr_{y2}Mn_{y3}Fe_{y4}Co_{y5}Ni_{y6}Cu_{y7}$, $y1+y2+y3+y4+y5+y6+y7=1.9-2.1$,

【0080】 $0 \leq x1 \leq 0.54$ (例如, $0.01 \leq x1 \leq 0.3$, $0.01 \leq x1 \leq 0.1$) , $0 \leq x2 \leq 0.54$ (例如, $0 \leq x2 \leq 0.25$) , $0.5 \leq x3 \leq 1.04$ (例如, $0.6 \leq x3 \leq 1$) , $0.05 \leq x4 \leq 0.58$ (例如, $0.1 \leq x4 \leq 0.58$) , $0.01 \leq x5 \leq 0.2$ (例如, $0.01 \leq x5 \leq 0.05$) , $0 \leq x6 \leq 0.2$ (例如, $0 \leq x6 \leq 0.05$) , $0.05 \leq y1 \leq 1.95$ (例如, $0.05 \leq y1 \leq 1.8$) , $0 \leq y2 \leq 1.9$ (例如, $0 \leq y2 \leq 1.85$) , $0.05 \leq y3 \leq 1.95$ (例如, $0.1 \leq y3 \leq 1.95$) , $0 \leq y4 \leq 1.6$ (例如, $0 \leq y4 \leq 1.5$) , $0 \leq y5 \leq 0.5$ (例如, $0 \leq y5 \leq 0.3$) , $0.1 \leq y6 \leq 0.5$ (例如, $0.1 \leq y6 \leq 0.3$) , $0 \leq y7 \leq 0.5$ (例如, $0.1 \leq y7 \leq 0.2$) ,

【0081】 優選地, $0.7 \leq x3:(x3+x4) \leq 0.95$,

【0082】 優選地, $1.7 \leq y1+y2+y3+y4 \leq 2$;

【0083】 所述的鈦系AB型儲氫合金的分子運算式為AB, 其中

【0084】 $A = Ti_{x1}Zr_{x2}Y_{x3}La_{x4}$, $x1+x2+x3+x4=0.85-1.1$,

【0085】 $B = V_{y1}Cr_{y2}Mn_{y3}Fe_{y4}Co_{y5}Ni_{y6}Cu_{y7}$, $y1+y2+y3+y4+y5+y6+y7=0.95-1.05$,

【0086】 $0 \leq x1 \leq 1.09$ (例如, $0.9 \leq x1 \leq 1.05$) , $0 \leq x2 \leq 1.09$ (例如, $0 \leq x2 \leq 0.5$) , $0.01 \leq x3 \leq 0.2$ (例如, $0.01 \leq x3 \leq 0.05$) , $0 \leq x4 \leq 0.2$ (例如, $0 \leq x4 \leq 0.05$) , $0.05 \leq y1 \leq 0.5$ (例如, $0.05 \leq y1 \leq 0.2$) , $0 \leq y2 \leq 0.8$ (例如, $0 \leq y2 \leq 0.2$) , $0 \leq y3 \leq 0.8$ (例如, $0.05 \leq y3 \leq 0.4$, 或 $0.1 \leq y3 \leq 0.4$) , $0.2 \leq y4 \leq 1$ (例如, $0.5 \leq y4 \leq 0.9$) , $0 \leq y5 \leq 0.35$ (例如, $0 \leq y5 \leq 0.1$) , $0 \leq y6 \leq 0.45$ (例如, $0 \leq y6 \leq 0.2$) , $0 \leq y7 \leq 0.3$ (例如, $0 \leq y7 \leq 0.2$) ,

【0087】 優選地, $x1$ 和 $x2$ 不同時為零;

【0088】 所述的鎂系 A_2B 型儲氫合金的分子運算式為 A_2B ，其中

【0089】 $A=Mg_{x1}Ca_{x2}Ti_{x3}La_{x4}Y_{x5}$ ， $x1+x2+x3+x4+x5=1.9-2.1$ ，

【0090】 $B=Cr_{y1}Fe_{y2}Co_{y3}Ni_{y4}Cu_{y5}Mo_{y6}$ ； $y1+y2+y3+y4+y5+y6=0.9-1.1$ ；

【0091】 其中，

【0092】 $1.29 \leq x1 \leq 2.09$ （例如， $1.7 \leq x1 \leq 2.05$ ）， $0 \leq x2 \leq 0.5$ （例如， $0 \leq x2 \leq 0.2$ ）， $0 \leq x3 \leq 0.8$ （例如， $0 \leq x3 \leq 0.5$ ）， $0 \leq x4 \leq 0.5$ （例如， $0 \leq x4 \leq 0.2$ ）， $0.01 \leq x5 \leq 0.2$ （例如， $0.05 \leq x5 \leq 0.1$ ）， $0 \leq y1 \leq 0.3$ （例如， $0 \leq y1 \leq 0.2$ ， $0.05 \leq y1 \leq 0.2$ ）， $0 \leq y2 \leq 0.2$ （例如， $0 \leq y2 \leq 0.1$ ）， $0 \leq y3 \leq 0.6$ （例如， $0 \leq y3 \leq 0.5$ ）， $0.2 \leq y4 \leq 1.1$ （例如， $0.7 \leq y4 \leq 1.05$ ）， $0 \leq y5 \leq 0.5$ （例如， $0 \leq y5 \leq 0.4$ ）， $0 \leq y6 \leq 0.15$ （例如， $0 \leq y6 \leq 0.1$ ）；

【0093】 所述的鈮基固溶體型儲氫合金的分子運算式為 $A_{x1}B_{x2}$ ，其中
 $x1+x2=1$ ，

【0094】 其中 $A=Ti_{y1}V_{y2}Zr_{y3}Nb_{y4}Y_{y5}La_{y6}Ca_{y7}$ ， $y1+y2+y3+y4+y5+y6+y7=1$ ，

【0095】 $B=Mn_{z1}Fe_{z2}Co_{z3}Ni_{z4}$ ， $z1+z2+z3+z4=1$ ，

【0096】 $0.7 \leq x1 \leq 0.95$ （例如， $0.8 \leq x1 \leq 0.95$ ， $0.9 \leq x1 \leq 0.95$ ）， $0.05 \leq x2 \leq 0.3$ （例如， $0.05 \leq x2 \leq 0.2$ ， $0.05 \leq x2 \leq 0.1$ ）， $0.40 \leq y1 \leq 0.9$ （例如， $0.45 \leq y1 \leq 0.9$ ， $0.5 \leq y1 \leq 0.8$ ）， $0 \leq y2 \leq 0.5$ （例如， $0 \leq y2 \leq 0.4$ ）， $0 \leq y3 \leq 0.5$ （例如， $0 \leq y3 \leq 0.4$ ）， $0 \leq y4 \leq 0.55$ （例如， $0 \leq y4 \leq 0.4$ ）， $0 \leq y5 \leq 0.2$ （例如， $0.01 \leq y5 \leq 0.2$ ， $0.05 \leq y5 \leq 0.2$ ）， $0 \leq y6 \leq 0.1$ （例如， $0 \leq y6 \leq 0.05$ ）， $0 \leq y7 \leq 0.1$ （例如， $0 \leq y7 \leq 0.05$ ）， $0 \leq z1 \leq 1$ （例如， $0.1 \leq z1 \leq 1$ ， $0.2 \leq z1 \leq 0.95$ ）， $0 \leq z2 \leq 0.95$ （例如， $0 \leq z2 \leq 0.9$ ）， $0 \leq z3 \leq 0.3$ （例如， $0 \leq z3 \leq 0.2$ ）， $0 \leq z4 \leq 0.45$ （例如， $0.05 \leq z4 \leq 0.45$ ， $0.05 \leq z4 \leq 0.3$ ）， $0.55 \leq z1+z2 \leq 1$ （例如， $0.7 \leq z1+z2 \leq 1$ ）。

【0097】 18. 根據前述技術方案中任一項的儲氫合金、方法、系統或裝置，其特徵在於，所述的儲氫合金選自以下：

【0098】 $\text{La}_{0.61}\text{Ce}_{0.16}\text{Pr}_{0.04}\text{Nd}_{0.19} \text{Ni}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ ， $(\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2})_{0.95}(\text{Fe}_1)_{0.05}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.95}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_{0.05}$ ， $(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.95})_{0.1}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.05})_{0.1}$ ， $(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Mn}_1)_{0.1}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3})_{0.1}$ ， $(\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.93}(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1})_{0.07}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.93}(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.1})_{0.07}$ ， $(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Zr}_{0.2})_{0.95}(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1})_{0.05}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.35}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.05})_{0.95}(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1})_{0.05}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.02})_{0.95}(\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1})_{0.05}$ ， $(\text{Ti}_{0.88}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.02})_{0.95}(\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.1})_{0.05}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Y}_{0.2})_{0.8}(\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3})_{0.2}$ ， $\text{Ti}_{0.64}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.01}\text{VMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ ，
 $\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.93}\text{Zr}_{0.15}\text{Y}_{0.01}\text{VMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ ， $\text{Ti}_{0.55}\text{Zr}_{0.48}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.02}\text{V}_{0.33}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.09}\text{Ni}_{0.1}$ ，
 $\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.18}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.02}\text{V}_{0.23}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.09}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}$ ， $\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}$ ，
 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}$ ， $\text{Ca}_{0.01}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}$ ，
 $\text{Ca}_{0.01}\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}$ ， $\text{TiZr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Cr}_{1.4}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}$ ，
 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Cr}_{1.4}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}$ ， $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.79}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.2}$ ，
 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.25}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.79}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}$ ， $\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.63}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.01}\text{VMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ ，
 $\text{Mg}_{1.8}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_1$ ， $\text{Mg}_{1.8}\text{Y}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_1$ ， $\text{Mg}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{Ni}_{1.1}$ ， $\text{Mg}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_1$ ，
 $\text{Mg}_2\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ ， $\text{Mg}_2\text{Y}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ ， $\text{Mg}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$ ，
 $\text{Mg}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.05}$ ， $\text{Mg}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}$ ， $\text{Mg}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}$ ，
 $\text{Mg}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ ， $\text{Mg}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ ， $\text{Mg}_{1.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$ ，
 $\text{Mg}_{1.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$ ， $\text{Mg}_{1.7}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.32}$ ， $\text{Mg}_{1.7}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ ，
 $\text{TiY}_{0.01}\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}$ ， $\text{TiY}_{0.01}\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}$ ， $\text{TiY}_{0.02}\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ ， $\text{TiY}_{0.02}\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}$ ，

$Ti_{0.97}Y_{0.03}V_{0.05}Cr_{0.03}Fe_{0.9}$, $Ti_{0.97}Y_{0.03}V_{0.05}Cr_{0.03}Fe_{0.5}Mn_{0.4}$, $Ti_{0.9}Y_{0.04}V_{0.15}Fe_{0.9}$,
 $Ti_{0.9}Y_{0.04}V_{0.05}Fe_{0.9}Mn_{0.1}$, $Ti_{0.91}Zr_{0.05}Y_{0.04}V_{0.1}Cr_{0.2}Fe_{0.7}$,
 $Ti_{0.91}Zr_{0.05}Y_{0.04}V_{0.1}Cr_{0.2}Fe_{0.6}Mn_{0.1}$, $Ti_{0.95}Y_{0.05}V_{0.26}Fe_{0.7}Cu_{0.05}$,
 $Ti_{0.95}Y_{0.05}V_{0.05}Fe_{0.7}Mn_{0.21}Cu_{0.05}$, $Ti_{1.02}Y_{0.03}V_{0.05}Fe_{0.9}Ni_{0.1}$,
 $Ti_{1.02}Y_{0.03}V_{0.05}Fe_{0.8}Mn_{0.1}Ni_{0.1}$, $La_{0.5}Ce_{0.32}Nd_{0.15}Pr_{0.02}Y_{0.01}Ni_{4.4}Fe_{0.55}Al_{0.05}$,
 $La_{0.5}Ce_{0.32}Nd_{0.15}Pr_{0.02}Y_{0.01}Ni_{4.4}Fe_{0.6}$, $La_{0.8}Ce_{0.15}Y_{0.05}Ni_{4}Mn_{0.5}Al_{0.5}$,
 $La_{0.8}Ce_{0.15}Y_{0.05}Ni_{4.5}Mn_{0.5}$, $La_{0.45}Ce_{0.4}Nd_{0.1}Pr_{0.03}Y_{0.02}Ni_{4}Co_{0.8}Al_{0.2}$,
 $La_{0.45}Ce_{0.4}Nd_{0.1}Pr_{0.03}Y_{0.02}Ni_{4.2}Co_{0.8}$, $La_{0.75}Ce_{0.15}Nd_{0.05}Pr_{0.02}Y_{0.03}Ni_{4.7}Al_{0.1}Fe_{0.2}$,
 $La_{0.75}Ce_{0.15}Nd_{0.05}Pr_{0.02}Y_{0.03}Ni_{4.8}Fe_{0.2}$, $La_{0.8}Ce_{0.15}Nd_{0.03}Y_{0.02}Ni_{4.5}Co_{0.3}Mn_{0.1}Al_{0.1}$,
 $La_{0.8}Ce_{0.15}Nd_{0.03}Y_{0.02}Ni_{4.5}Co_{0.4}Mn_{0.1}$, $La_{0.97}Y_{0.03}Ni_{4}Co_{1}$ 。

【0099】 19. 根據前述技術方案中任一項的儲氫合金、方法、系統或裝置，其特徵在於，所述的儲氫合金選自以下：

【0100】 $(Ti_{0.8}Y_{0.2})_{0.95}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})_{0.05}$, $(Ti_{0.4}V_{0.4}Y_{0.2})_{0.9}(Fe_{0.05}Mn_{0.9}Ni_{0.05})_{0.1}$,
 $(Ti_{0.7}Nb_{0.1}Y_{0.2})_{0.9}(Mn_{0.7}Ni_{0.3})_{0.1}$, $(Ti_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2})_{0.93}(Fe_{0.2}Mn_{0.7}Ni_{0.1})_{0.07}$,
 $(Ti_{0.4}V_{0.35}Zr_{0.2}Y_{0.05})_{0.95}(Fe_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.05}$,
 $(Ti_{0.88}Y_{0.1}Ca_{0.02})_{0.95}(Fe_{0.3}Mn_{0.6}Ni_{0.1})_{0.05}$, $Mg_{0.01}Ti_{0.93}Zr_{0.15}Y_{0.01}VMn_{0.9}Ni_{0.1}$,
 $Ti_{0.85}Zr_{0.18}Y_{0.05}La_{0.02}V_{0.23}Cr_{0.05}Mn_{1.5}Fe_{0.09}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$,
 $Mg_{0.1}Ti_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.05}V_{0.1}Mn_{1.6}Ni_{0.2}Cu_{0.2}$, $Ca_{0.01}Ti_{0.85}Zr_{0.05}Y_{0.05}V_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.1}Cu_{0.2}$,
 $Mg_{0.1}Ti_{0.8}Zr_{0.15}Y_{0.05}V_{0.1}Cr_{1.4}Mn_{0.2}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.2}$,
 $Ti_{0.8}Zr_{0.25}Y_{0.05}V_{1.79}Mn_{0.1}Fe_{0.01}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$, $Mg_{1.8}Y_{0.1}Cr_{0.05}Ni_{1}$,
 $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Y_{0.05}Cr_{0.1}Ni_{1}$, $Mg_{2}Y_{0.1}Cr_{0.05}Ni_{0.6}Cu_{0.4}$, $Mg_{1.92}Y_{0.08}Cr_{0.2}Ni_{0.75}Fe_{0.05}$,
 $Mg_{1.9}Y_{0.1}Cr_{0.1}Fe_{0.1}Ni_{0.7}Cu_{0.1}$, $Mg_{1.9}Y_{0.1}Cr_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.2}$,

$\text{Mg}_{1.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$, $\text{Mg}_{1.7}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$,

$\text{TiY}_{0.01}\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}$, $\text{TiY}_{0.02}\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}$, $\text{Ti}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{V}_{0.05}\text{Cr}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}$,

$\text{Ti}_{0.9}\text{Y}_{0.04}\text{V}_{0.05}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$, $\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.04}\text{V}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.1}$,

$\text{Ti}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.21}\text{Cu}_{0.05}$, $\text{Ti}_{1.02}\text{Y}_{0.03}\text{V}_{0.05}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}$,

$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.32}\text{Nd}_{0.15}\text{Pr}_{0.02}\text{Y}_{0.01}\text{Ni}_{4.4}\text{Fe}_{0.55}\text{Al}_{0.05}$, $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{Ni}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$,

$\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Pr}_{0.03}\text{Y}_{0.02}\text{Ni}_4\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$, $\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Ni}_{4.7}\text{Al}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}$,

$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.15}\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{0.02}\text{Ni}_{4.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ 。

【0101】 20. 根據前述技術方案中任一項的儲氫合金、方法、系統或裝置，其特徵在於，所述的儲氫合金是通過下述方法製備的，其中所述的方法包括以下步驟：

【0102】 (1) 以達到儲氫合金組成的方式稱量各儲氫合金原料進行混合；

【0103】 (2) 將步驟(1)混合得到的物質進行熔煉，然後進行退火；

【0104】 其中，所述熔煉為電爐熔煉或者感應熔煉；

【0105】 優選地，所述熔煉的條件包括：在真空或者惰性氣氛下進行，溫度為1200-3000°C，優選為1800-2200°C；

【0106】 更優選地，在真空下進行，所述熔煉的壓力為 1×10^{-5} - 1×10^{-3} 帕（絕對壓力），優選為 0.5×10^{-4} - 5×10^{-4} 帕（絕對壓力）；

【0107】 更優選地，在惰性氣氛下進行，所述熔煉的壓力為0.5-1巴（例如0.6-1巴，0.7-1巴）（錶壓），

【0108】 其中，所述退火的條件包括：在真空或者惰性氣氛（如氫氣氣氛）下進行，溫度為500-900°C(例如700-1000°C)，時間為12-360小時；

【0109】 任選地，該方法還包括將步驟(2)退火得到的物質降溫後進行破碎處理以得到10-400目(例如20-400目)的產品，

【0110】 任選地，該方法還包括將步驟(2)退火得到的物質進行活化處理；
優選地，所述活化處理的條件包括：在真空下，溫度為50-300°C，時間為1-10小時。

【0111】 21. 一種用於有機物脫氫催化劑的載體組合物，其特徵在於，該載體組合物包括氧化鋁和改性金屬氧化物，所述的改性金屬氧化物為鈦氧化物和/或鋯氧化物，其中， $\eta < 0.3$ ，優選地， $\eta = 0$ ； $\theta \geq 5$ ，優選地， θ 為5-40(例如5.4-34.3)；

【0112】 η =載體組合物中晶相改性金屬氧化物的重量百分含量/載體組合物中改性金屬氧化物的化學組成重量百分含量，

【0113】 θ =載體組合物表面上改性金屬氧化物的重量百分含量/載體組合物中改性金屬氧化物的化學組成重量百分含量，鈦氧化物以 TiO_2 計，鋯氧化物以 ZrO_2 計。

【0114】 22. 根據前述技術方案中任一項所述的用於有機物脫氫催化劑的載體組合物，其特徵在於，所述的載體組合物中氧化鋁質量份數為80-98.5%(例如83-97.5%，85-95%或90-95%)，改性金屬氧化物的質量份數為1.5-20%(例如2.5-17%，5-15%，或5-10%)。

【0115】 23. 根據前述技術方案中任一項所述的用於有機物脫氫催化劑的載體組合物，其特徵在於，所述的改性金屬氧化物包括鈦氧化物；所述的載體組合物中，二氧化鈦的質量份數為2-20%(例如2.5-17%，5-15%或5-10%)，二

氧化鋯的質量份數為0-8%（例如0-6%，0-3%或1-6%）；優選地，所述的改性金屬氧化物（例如二氧化鈦）單層分散於氧化鋁基質上。

【0116】 24. 根據前述技術方案中任一項所述的用於有機物脫氫催化劑的載體組合物，其特徵在於，相對於TiO₂純物相，所述的載體組合物XPS圖譜中，Ti 2P_{3/2}軌道電子結合能為458.8eV處的峰向高結合能偏移0.6-0.7eV和/或Ti 2P_{1/2}軌道電子結合能為464.5eV處的峰向高結合能方向偏移0.8-0.9eV。

【0117】 25. 根據前述技術方案中任一項所述的用於有機物脫氫催化劑的載體組合物，其特徵在於，所述的載體組合物具有γ-氧化鋁，η-氧化鋁，ρ-氧化鋁或χ-氧化鋁中至少一種的物相結構。

【0118】 26. 根據前述技術方案中任一項所述的用於有機物脫氫催化劑的載體組合物，其特徵在於，所述的載體組合物的比表面積為100-350 m²/g，所述的載體組合物的孔體積為0.3-1.3 mL/g。

【0119】 27. 一種根據前述技術方案中任一項所述的用於有機物脫氫催化劑的載體組合物的製備方法，包括如下步驟：

【0120】 （1）將氧化鋁基質與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸，得到負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質，所述的改性金屬氧化物前驅物為氧化鈦前驅物和/或氧化鋯前驅物；

【0121】 （2）使負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質水解，焙燒，得到載體組合物。

【0122】 28. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，所述的氧化鈦前驅物選自四氯化鈦，鈦酸(四)乙酯，鈦酸四丁酯，鈦酸(四)異丙酯，醋酸鈦的一種或者多種（優選四氯化鈦）；所述的氧化

鋯前驅物選自四氯化鋯，乙醇鋯，甲醇鋯，異丙醇鋯，鋯酸四丁酯中的一種或多種（優選四氯化鋯和/或甲醇鋯）。

【0123】 29. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，所述的氧化鋁基質選自 γ -氧化鋁， η -氧化鋁， ρ -氧化鋁， χ -氧化鋁，水合氧化鋁中的一種或多種。

【0124】 30. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，所述的氧化鋁基質的比表面積為 $100-350\text{m}^2/\text{g}$ ；優選地，所述的載體組合物的比表面積與所述的氧化鋁基質的比表面積之比不低於90%。

【0125】 31. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，所述的氧化鋁基質的孔體積為 $0.3-1.3\text{mL}/\text{g}$ 。

【0126】 32. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，所述的氣體為無水的非活性氣體（例如氮氣，氦氣，氖氣，氬氣），所述的無水的非活性氣體中的水含量不超過10ppm；優選的，所述的氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流中改性金屬氧化物前驅物的含量為 $0.1-3\text{g}/\text{L}$ （例如， $0.2-2\text{g}/\text{L}$ ），其中改性金屬氧化物前驅物含量以金屬氧化物計。

【0127】 33. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，步驟（1）中，所述的氣體的溫度為室溫至 350°C （例如為室溫（室溫是指 $15-40^\circ\text{C}$ ）至 300°C ，或 15 至 300°C ）。

【0128】 34. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，步驟（1）中接觸的壓力為 $0.05-5\text{atm}$ （例如 $1-3\text{atm}$ ）（錶壓）。

【0129】 35. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，所述的氣體每分鐘的體積流量與氧化鋁基質體積的比值為 $3-80:1$

(例如，5-30:1，10-25:1)；其中氣體的體積以標準狀況下的體積計，氧化鋁基質的體積以堆積體積計。

【0130】 36. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，所述的氧化鋁基質在流化態下與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸，或是在攪拌下與所述的氣流接觸；流化態例如可以是鼓泡床，湍動床，快速床或輸送床。

【0131】 37. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，步驟(2)所述的使負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質水解，方法如下：使所述的負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質與含水蒸氣的氣體接觸。

【0132】 38. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，步驟(2)所述的水解，所述的含水蒸氣的氣體與氧化鋁基質接觸的比值(標準狀態下含水蒸氣的氣體與氧化鋁基質堆積體積之比)為3-80:1(例如5-30:1，或10-25:1)，所述的含水蒸氣的氣體中水蒸氣占氣體總體積的比例為0.1體積%-100體積%(例如3體積%-100體積%)；所述的含水蒸氣的氣體中水蒸汽以外的其它氣體可以是惰性氣體，氮氣或空氣。

【0133】 39. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，步驟(2)所述的水解，水解時間為1小時至50小時，例如2小時至30小時。

【0134】 40. 根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法，其特徵在於，對於所述的焙燒來說，焙燒溫度為350°C-700°C，焙燒時間為0.5-12小時(焙燒氣氛可以為不含氧氣或含氧氣的氣氛。一種實施方式情況，所述

的含氧氣的氣氛中氧氣的含量可以為3-100%體積，例如為空氣氣氛或者氧氣氣氛）。

【0135】 41. 一種用於有機物脫氫製氫氣的催化劑或者根據前述技術方案中任一項的儲氫合金、方法、系統或裝置，其特徵在於所述的催化劑含有前述技術方案中任一項所述的用於有機物脫氫催化劑的載體組合物和活性組份。

【0136】 42. 根據前述技術方案中任一項所述的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑或者根據前述技術方案中任一項的儲氫合金、方法、系統或裝置，其中活性組份是以下（1），（2）和（3）中的一種：

【0137】 （1）貴金屬組中的至少一種元素，優選地，活性組份是Pt以及任選地貴金屬組中的除Pt以外的至少一種元素；

【0138】 （2）Pt和第一金屬組中的至少一種元素；

【0139】 （3）Ni，第二金屬組中的至少一種元素，和任選的磷；

【0140】 其中

【0141】 貴金屬組是由選自Pt，Pd，Ru，Re，Rh，Ir，Os的元素構成的組；

【0142】 第一金屬組是由選自Sn，V，Mo，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Ag，Ce，W，Cu，Ca的元素構成的組；

【0143】 第二金屬組是由選自Zn，Sn，Cu，Fe，Ag，In，Re，Mo，Co，Ca，W的元素構成的組；

【0144】 所述的催化劑中，載體的含量為70-99.9重量%；活性組份的含量為0.1-30重量%。

【0145】 43. 根據前述技術方案中任一項所述的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑或者根據前述技術方案中任一項的儲氫合金、方法、系統或裝置，其中活性組份是（1）貴金屬組中的至少一種元素，所述的催化劑中，載體的含量為90-99.9重量%（例如92-99.4重量%，92-99.5重量%，95-99.4重量%，98-99.2重量%，98.5-99.5重量%）；活性組份的含量為0.1-10重量%（例如0.6-8重量%，0.5-8重量%，0.6-5重量%，0.8-2重量%或0.5-1.5重量%）；

【0146】 優選地，活性組份是Pt以及任選地貴金屬組中的除Pt以外的至少一種元素，其中Pt的含量為0.1-10重量%（例如0.1-2重量%，0.6-10重量%或0.6-0.8重量%），貴金屬組中的除Pt以外的至少一種元素的含量為0-9.9重量%（例如0.1-2重量%或0.1-0.8重量%）。

【0147】 44. 根據前述技術方案中任一項所述的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑或者根據前述技術方案中任一項的儲氫合金、方法、系統或裝置，其中活性組份是（2）Pt和第一金屬組中的至少一種元素；

【0148】 所述的催化劑中，載體的含量為；75-99.5重量%（例如75-99.4重量%，79.9-98.5重量%），活性組份的含量為0.5-25重量%（例如0.6-25重量%，1.5-20.1重量%）；

【0149】 在所述的活性組份中，以單質計的Pt的含量為0.01-10重量%（例如，0.2-8重量%，0.4-2重量%，0.3-0.6重量%，0.1-0.7重量%）；以氧化物計的第一金屬組中的至少一種元素的含量為0.5-20重量%（例如0.5-15重量%或1-10重量%）；優選地，第一金屬組中的至少一種元素為Ni或為Ni和選自第一金屬組中的除Ni以外的至少一種元素的組合，其中Pt（以單質計）與Ni（以NiO計）的質量比為（0.01:16）至（0.5:0.1）。

【0150】 45. 根據前述技術方案中任一項所述的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑或者根據前述技術方案中任一項的儲氫合金、方法、系統或裝置，其中活性組份是 (3) Ni，第二金屬組中的至少一種元素，和任選的磷；

【0151】 在所述的催化劑中，載體的含量為70-95重量%（例如，75-93重量%，或75-90重量%），以氧化物計的活性組份的含量為5-30重量%（例如，7-25重量%）；

【0152】 在所述的活性組份中，以NiO計的鎳的含量為0.5-25重量%（例如，5-25重量%，6-20重量%，或6-11重量%）；以氧化物計的第二金屬組中的至少一種元素的含量為0-15重量%（例如0-10重量%）；以P₂O₅計的磷的含量為0-15重量%。

【0153】 46. 一種催化劑的製備方法，其包括如下步驟根據前述技術方案中任一項所述的載體組合物的製備方法中的步驟（1）和（2）：

【0154】 （1）將氧化鋁基質與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸，得到負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質，所述的改性金屬氧化物前驅物為氧化鈦前驅物和/或氧化鋯前驅物；

【0155】 （2）使負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質水解，焙燒，得到載體組合物；

【0156】 其中所述的催化劑的製備方法還包括如下的步驟：

【0157】 （3）用活性組份前驅物溶液浸漬所述的載體組合物，得到浸漬活性組份前驅物的載體；

【0158】 （4）浸漬活性組份前驅物的載體乾燥，焙燒；

【0159】 優選地，活性組份是以下（1），（2）和（3）中的一種：

【0160】 (1) 貴金屬組中的至少一種元素，優選地，活性組份是Pt以及任選地貴金屬組中的除Pt以外的至少一種元素；

【0161】 (2) Pt和第一金屬組中的至少一種元素；

【0162】 (3) Ni，第二金屬組中的至少一種元素，和任選的磷；

【0163】 其中

【0164】 貴金屬組是由選自Pt，Pd，Ru，Re，Rh，Ir，Os的元素構成的組；

【0165】 第一金屬組是由選自Sn，V，Mo，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Ag，Ce，W，Cu，Ca的元素構成的組；

【0166】 第二金屬組是由選自Zn，Sn，Cu，Fe，Ag，In，Re，Mo，Co，Ca，W的元素構成的組。

【0167】 47. 根據前述技術方案中任一項所述的催化劑的製備方法，其特徵在於，步驟(4)所述的焙燒，焙燒溫度為400-700°C，焙燒時間為0.5-12小時。

【0168】 48. 根據前述技術方案中任一項所述的催化劑的製備方法，其特徵在於，

【0169】 活性組份前驅物是活性組份的可溶性鹽（例如，金屬硝酸鹽，乙酸鹽，金屬氯化鹽，金屬碳酸鹽，金屬醋酸錯合物，金屬氫氧化物，金屬草酸鹽錯合物，高價金屬酸，高價金屬酸鹽，金屬藕合物，銨鹽中的一種或多種）。

【0170】 49. 根據前述技術方案中任一項所述的催化劑的製備方法，其特徵在於，

【0171】 將浸漬活性組份前驅物的載體於低於 -40°C 的環境中放置1小時至24小時；然後進行抽真空乾燥，除去載體上吸附的水，然後焙燒，得到催化劑。

【圖式簡單說明】

【0172】 圖1為含氧化鋁和鈦氧化物的載體組合物的X射線繞射（XRD）圖譜，其中“1”為本發明提供的載體組合物（氧化鋁負載鈦氧化物）的XRD圖譜；“2”為浸漬法製備的氧化鋁負載Ti氧化物載體組合物的XRD圖譜；“3”為氧化鋁與二氧化鈦機械混合物的XRD圖譜，在XRD曲線中， $2\theta=25.37^{\circ}$ ， 48.12° ， 53.97° ， 55.1° 處是 TiO_2 （銳鈦礦）繞射峰。

【0173】 圖2為X射線光電子能譜（XPS）圖譜，其中1為純 TiO_2 的XPS圖譜；其它曲線為本發明方法製備的不同 TiO_2 含量的載體組合物（氧化鋁負載鈦氧化物）的XPS圖譜，其中M-2、M-4、M-7和M-8分別為實施例載體2、4、7和8。由圖2可見，本發明提供的載體組合物，Ti $2\text{P}_{3/2}$ 軌道的電子結合能（簡稱結合能）在 458.8eV 處的峰向高結合能方向位移 $0.6-0.7\text{eV}$ ，Ti $2\text{P}_{1/2}$ 軌道的電子結合能在 464.5eV 處的峰向高結合能方向位移 $0.8-0.9\text{eV}$ ，說明Ti跟氧化鋁載體間有相互作用。

【0174】 圖3為本發明提供的一種提供高純高壓氫氣的示意圖，其中：1為有機液體儲存罐，2為原料泵，3為熱交換器，4為脫氫反應器，5為熱交換器，6為儲氫罐，7為單向閥，8為能量傳遞體系統，9為吹掃系統，10為儲氫控制系統。

【實施方式】

【0175】 本發明所述的壓力均指錶壓，除非特別說明。

【0176】 在本發明的一個方面中，本發明提供了一種用於有機物脫氫催化劑的載體組合物，該載體組合物包括氧化鋁和改性金屬氧化物，所述的改性金屬氧化物為鈦氧化物和/或鋯氧化物，其中， $\eta < 0.3$ ，優選地， $\eta = 0$ ； $\theta \geq 5$ ，優選地， θ 為5-40（例如5.4-34.3）；

【0177】 η =載體組合物中晶相改性金屬氧化物的重量百分含量/載體組合物中改性金屬氧化物的化學組成重量百分含量，

【0178】 θ =載體組合物表面上改性金屬氧化物的重量百分含量/載體組合物中改性金屬氧化物的化學組成重量百分含量，鈦氧化物以 TiO_2 計，鋯氧化物以 ZrO_2 計。

【0179】 優選的，所述的氧化鋁和改性金屬氧化物部分或全部形成載體組合物。在一種實施方式中，所述的改性金屬氧化物負載在載體的表面。

【0180】 根據本發明的載體組合物，所述的載體組合物中氧化鋁質量份數為80-98.5%（例如83-97.5%，85-95%或90-95%），改性金屬氧化物的質量份數為1.5-20%（例如2.5-17%，5-15%，或5-10%）。

【0181】 根據本發明的載體組合物，所述的改性金屬氧化物包括鈦氧化物；所述的載體組合物中，二氧化鈦的質量份數為2-20%（例如2.5-17%，5-15%或5-10%），二氧化鋯的質量份數為0-8%（例如0-6%，0-3%或1-6%）；優選地，所述的改性金屬氧化物（例如二氧化鈦）單層分散於氧化鋁基質上。

【0182】 根據本發明的一種實施方案，如果通過XPS測量，在載體表面0-5nm厚的表面層中，所述的改性金屬氧化物的含量高於90原子個數%，優選高於95原子個數%的話，就稱為改性金屬氧化物單層分散於氧化鋁基質上。

【0183】 根據本發明的載體組合物，相對於TiO₂純物相，所述的載體組合物XPS圖譜中，Ti 2P_{3/2}軌道電子結合能為458.8eV處的峰向高結合能偏移0.6-0.7eV和/或Ti 2P_{1/2}軌道電子結合能為464.5eV處的峰向高結合能方向偏移0.8-0.9eV。

【0184】 根據本發明的載體組合物，所述的載體組合物具有 γ -氧化鋁， η -氧化鋁， ρ -氧化鋁或 χ -氧化鋁中至少一種的物相結構。

【0185】 根據本發明的載體組合物，所述的載體組合物的比表面積為100-350m²/g（例如，110-340m²/g或130-250m²/g或140-200m²/g），所述的載體組合物的孔體積為0.3-1.3 mL/g（例如，0.32-1.0mL/g或0.35-0.6mL/g或0.35-0.8mL/g）。所述的載體組合物的比表面積與所述的氧化鋁基質的比表面積之比不低於90%，即所述的載體組合物比表面積相比純氧化鋁（未引入改性元素改性的氧化鋁），減少的比例≤10%。

【0186】 本發明提供的載體組合物可用於製備有機物脫氫製備氫氣的催化劑，也可以用於烷烴類有機物氧化脫氫製備烯烴或含氧有機物催化劑。通常所述的催化劑包括本發明提供的載體組合物以及負載在該載體組合物上的活性金屬組份，所述的活性金屬組份為活性金屬的氧化物和/或活性金屬的單質。所述的活性金屬例如第八副族金屬，第七副族金屬，第五副族金屬，第六副族金屬，第一副族金屬，稀土元素，鹼土金屬，第四主族金屬中的一種或多種。可

以較使用現有載體和同樣的活性金屬製備的催化劑具有更高的脫氫活性和/或具有更高的選擇性。

【0187】 本發明提供的載體組合物， η 值比較低， θ 值比較高，可作為脫氫催化劑載體，尤其是用於含環烷烴環的有機液體儲氫化合物脫氫製備氫氣催化劑，可以改善催化劑的脫氫活性和/或選擇性。

【0188】 本發明提供的載體組合物製備方法，可以得到本發明提供的載體組合物，所得到的載體組合物 η 值比較低， θ 值比較高，製備方法易於實施。

【0189】 用本發明提供載體組合物製備的有機液體儲氫化合物脫氫製備氫氣的脫氫催化劑，具有更高的活性，氫氣選擇性較高。製備的氧化脫氫催化劑活性較高，具有更高的氧化選擇性。

【0190】 本發明提供的載體可以用於製備有機儲氫化合物脫氫製備氫氣催化劑，還可以用於其它涉氫反應催化劑或氧化催化劑作為載體，例如用於有機物氧化脫氫催化劑，不飽和烴氫化催化劑，有機物完全氧化催化劑或NO氧化催化劑。

【0191】 在本發明的一個方面中，本發明提供了一種載體組合物的製備方法，包括如下步驟：（1）將氧化鋁基質與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸，得到負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質，所述的改性金屬氧化物前驅物為氧化鈦前驅物和/或氧化鋯前驅物；（2）使負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質水解，焙燒，得到載體組合物。

【0192】 根據本發明的載體組合物的製備方法，所述的改性金屬氧化物前驅物優選為在室溫至350°C能夠氣化形成氣態金屬氧化物前驅物的物質。所述的氧化鈦前驅物選自四氯化鈦，鈦酸(四)乙酯，鈦酸四丁酯，鈦酸(四)異丙

酯，醋酸鈦的一種或者多種（優選四氯化鈦）；所述的氧化鋯前驅物選自四氯化鋯，乙醇鋯，甲醇鋯，異丙醇鋯，鋯酸四丁酯中的一種或多種（優選四氯化鋯和/或甲醇鋯）。

【0193】 根據本發明的載體組合物的製備方法，所述的氧化鋁基質選自 γ -氧化鋁， η -氧化鋁， ρ -氧化鋁， χ -氧化鋁，水合氧化鋁（例如一軟水鋁石，一水硬鋁石，擬薄水鋁石，三水鋁石（gibbsite），拜鋁石（bayerite），諾水鋁石（nordstrandite），無定形氫氧化鋁）中的一種或多種，優選地，所述的氧化鋁基質平均粒徑（直徑）為5-100 μm ，例如為5-50 μm 。

【0194】 根據本發明的載體組合物的製備方法，所述的氧化鋁基質的比表面積為不低於100 m^2/g （例如大於100且不超過380 m^2/g ，100-350 m^2/g ，125-335 m^2/g ）；優選地，所述的載體組合物的比表面積與所述的氧化鋁基質的比表面積之比不低於90%，即所得到的載體組合物比表面積相比氧化鋁基質比表面積，減少的比例 $\leq 10\%$ 。

【0195】 根據本發明的載體組合物的製備方法，所述的氧化鋁基質的孔體積為不低於0.3 mL/g （例如大於0.3且不超過1.45 mL/g ，0.3-1.3 mL/g ，0.35-1.2 mL/g ，0.35-1.0或0.4-0.8 mL/g ）。

【0196】 根據本發明的載體組合物的製備方法，所述的氣體為無水的非活性氣體（例如氮氣，氦氣，氖氣，氬氣），所述的無水的非活性氣體中的水含量不超過10ppm；優選的，所述的氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流中改性金屬氧化物前驅物的含量為0.1-3 g/L （例如，0.2-2 g/L ），其中改性金屬氧化物前驅物含量以金屬氧化物計。

【0197】 根據本發明的載體組合物的製備方法，步驟（1）中，所述的氣體的溫度為室溫至350°C（例如為室溫（室溫是指15-40°C）至300°C，或15至300°C），接觸的溫度為15-350°C(例如15-300°C或15-100°C或15-200°C或18-60°C或15-40°C)。

【0198】 根據本發明的載體組合物的製備方法，步驟（1）中接觸的壓力為0.05-5atm（例如1-3atm）（錶壓）。

【0199】 根據本發明的載體組合物的製備方法，所述的氣體每分鐘的體積流量與氧化鋁基質體積的比值為3-80:1（例如，5-30:1，10-25:1）；其中氣體的體積以標準狀況下的體積計，氧化鋁基質的體積以堆積體積計。

【0200】 根據本發明的載體組合物的製備方法，所述的氧化鋁基質在流化態下與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸，或是在攪拌下與所述的氣流接觸；流化態例如可以是鼓泡床，湍動床，快速床或輸送床。

【0201】 在一種實施方式中，將氧化鋁基質與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流（也稱為氣流）接觸，所述的氧化鋁基質在固定床下與所述的氣流接觸，或在流化態下與所述的氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸，也可以是在攪拌下與所述的氣流接觸。所述的流化態下接觸例如可以是以鼓泡床，湍動床，快速床或輸送床的方式接觸。所述的氣體每分鐘的體積流量與氧化鋁基質的體積的比值為3-80:1，例如5-30:1，或10-25:1。其中氣體的體積為以標準狀況下的體積計，氧化鋁基質的體積以堆積體積計。在另一種實施方式中，所述的氣流和氧化鋁基質在流化床中接觸，接觸的體積空速為3-80:1分鐘⁻¹，例如5-30:1分鐘⁻¹或者10-25:1分鐘⁻¹，其中，所述的氣流流動的體積流量以所

述的氣體在標準狀況下的體積計，所述的氧化鋁基質以堆積體積計，所述的流化床可以是散式流化床，鼓泡床或湍動床。

【0202】 根據本發明的載體組合物的製備方法，步驟（2）所述的使負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質水解，方法如下：使所述的負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質與含水蒸氣的氣體接觸。

【0203】 根據本發明的載體組合物的製備方法，步驟（2）所述的水解，所述的含水蒸氣的氣體與氧化鋁基質接觸的比值（標準狀態下含水蒸氣的氣體與氧化鋁基質堆積體積之比）為3-80:1（例如5-30:1，或10-25:1），所述的含水蒸氣的氣體中水蒸氣占氣體總體積的比例為0.1體積%-100體積%（例如3體積%-100體積%，10體積%-70體積%）；所述的含水蒸氣的氣體中水蒸汽以外的其它氣體可以是惰性氣體，氮氣或空氣。

【0204】 根據本發明的載體組合物的製備方法，步驟（2）所述的水解，水解時間為1小時至50小時，例如2小時至30小時（通常，水解時間大於等於負載時間，負載時間是指氧化鋁基質與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸的時間）。

【0205】 根據本發明的載體組合物的製備方法，焙燒氣氛可以為不含氧氣或含氧氣的氣氛。一種實施方式情況，所述的含氧氣的氣氛中氧氣的含量可以為3-100%體積，例如為空氣氣氛或者氧氣氣氛。焙燒溫度為350°C-700°C（如400-700°C），焙燒時間為0.5-12小時（例如1-10小時，或2-9小時，或4-8小時）。

【0206】 在本發明的一個方面中，本發明提供了一種用於有機物脫氫製氫氣的催化劑，其含有本發明的用於有機物脫氫催化劑的載體組合物和活性組份。

【0207】 本發明提供的催化劑中，活性組份可以以氧化物和/或活性金屬單質的形式存在。

【0208】 根據本發明的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑，活性組份是以下（1），（2）和（3）中的一種：（1）貴金屬組中的至少一種元素，優選地，活性組份是Pt以及任選地貴金屬組中的除Pt以外的至少一種元素；（2）Pt和第一金屬組中的至少一種元素；（3）Ni，第二金屬組中的至少一種元素，和任選的磷；其中貴金屬組是由選自Pt，Pd，Ru，Re，Rh，Ir，Os的元素構成的組；第一金屬組是由選自Sn，V，Mo，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Ag，Ce，W，Cu，Ca的元素構成的組；第二金屬組是由選自Zn，Sn，Cu，Fe，Ag，In，Re，Mo，Co，Ca，W的元素構成的組；所述的催化劑中，載體的含量為70-99.9重量%；活性組份的含量為0.1-30重量%。

【0209】 根據本發明的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑，活性組份是（1）貴金屬組中的至少一種元素，所述的催化劑中，載體的含量為90-99.9重量%（例如92-99.4重量%，92-99.5重量%，95-99.4重量%，98-99.2重量%，98.5-99.5重量%）；活性組份的含量為0.1-10重量%（例如0.6-8重量%，0.5-8重量%，0.6-5重量%，0.8-2重量%或0.5-1.5重量%）；優選地，活性組份是Pt以及任選地貴金屬組中的除Pt以外的至少一種元素，其中Pt的含量為0.1-10重量%（例如0.1-2重量%，0.6-10重量%或0.6-0.8重量%），貴金屬組中的除Pt以外的至少一種元素的含量為0-9.9重量%（例如0.1-2重量%或0.1-0.8重量%）。

【0210】 根據本發明的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑，活性組份是

(2) Pt和第一金屬組中的至少一種元素（例如Sn，Ni，Mn，Cu中的一種或多種）；所述的催化劑中，載體的含量為；75-99.5重量%（例如75-99.4重量%，79.9-98.5重量%），活性組份的含量為0.5-25重量%（例如0.6-25重量%，1.5-20.1重量%）；在所述的活性組份中，以單質計的Pt的含量為0.01-10重量%（例如，0.2-8重量%，0.4-2重量%，0.3-0.6重量%，0.1-0.7重量%）；以氧化物計的第一金屬組中的至少一種元素的含量為0.5-20重量%（例如0.5-15重量%或1-10重量%）；優選地，第一金屬組中的至少一種元素為Ni或為Ni和選自第一金屬組中的除Ni以外的至少一種元素（例如Sn，Mn，和Cu，優選Cu）的組合，其中Pt（以單質計）與Ni（以NiO計）的質量比為（0.01:16）至（0.5:0.1）。優選地，所述的催化劑中Pt的含量為0.1-0.5重量%，以氧化物計Ni的含量為0.5-15重量%，例如1-10重量%，以氧化物計第一金屬組中的除Ni以外的元素的含量為0-10重量%，例如1-6重量%。所述的活性組份更進一步優選為Pt，Ni和Cu。

【0211】 根據本發明的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑，其中活性組份是(3) Ni，第二金屬組中的至少一種元素（優選，Sn，Cu，Zn，Fe，Ag，更優選，Sn，Ag，Cu和Zn，進一步優選Sn，Zn和Cu，更進一步優選Sn和Zn），和任選的磷。根據該優選的實施方式，可以具有較高的轉化率和氫氣生成速率，並且相對於其它活性金屬可以具有較高的氫氣選擇性。在所述的催化劑中，載體的含量為70-95重量%（例如，75-93重量%，或75-90重量%），以氧化物計的活性組份的含量為5-30重量%（例如，7-25重量%，10-25重量%，8-20重量%，或10-16重量%）；在所述的活性組份中，以NiO計的鎳的含量為0.5-25重量%（例如，0.5-20重量%，5-25重量%，6-20重量%，5-15重量%，8-10重量

%，或6-11重量%)；以氧化物計的第二金屬組中的至少一種元素的含量為0-15重量% (例如0-10重量%，2-6重量%)；以 P_2O_5 計的磷的含量為0-15重量% (例如，0-8重量%，0-6重量%)。

【0212】 根據本發明的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑，所述的催化劑比表面積為 $100-350m^2/g$ (例如 $120-330m^2/g$)，所述的催化劑的孔體積為 $0.3-1.3mL/g$ (例如 $0.35-1.2mL/g$)。

【0213】 在本發明的一個方面中，本發明提供了一種本發明的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑的製備方法，其包括如下步驟：(1) 將氧化鋁基質與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸，得到負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質，所述的改性金屬氧化物前驅物為氧化鈦前驅物和/或氧化鋯前驅物；(2) 使負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質水解，焙燒，得到載體組合物；(3) 用活性組份前驅物溶液浸漬所述的載體組合物，得到浸漬活性組份前驅物的載體；(4) 浸漬活性組份前驅物的載體乾燥，焙燒；優選地，活性組份是以下(1)，(2)和(3)中的一種：(1) 貴金屬組中的至少一種元素，優選地，活性組份是Pt以及任選地貴金屬組中的除Pt以外的至少一種元素；(2) Pt和第一金屬組中的至少一種元素；(3) Ni，第二金屬組中的至少一種元素，和任選的磷；其中貴金屬組是由選自Pt，Pd，Ru，Re，Rh，Ir，Os的元素構成的組；第一金屬組是由選自Sn，V，Mo，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Ag，Ce，W，Cu，Ca的元素構成的組；第二金屬組是由選自Zn，Sn，Cu，Fe，Ag，In，Re，Mo，Co，Ca，W的元素構成的組。

【0214】 根據本發明的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑的製備方法，步驟(4)所述的焙燒，焙燒溫度為 $400-700^\circ C$ ，焙燒時間為0.5-12小時。

【0215】 在一種實施方式中，在用活性組份前驅物的溶液浸漬載體組合物時，通常包括所述的將活性金屬組份前驅物溶解在水中，浸漬載體組合物，得到浸漬活性金屬組份前驅物的載體。其中浸漬的方法可採用現有浸漬方法，例如可以是等體積浸漬，過量浸漬的方法。所述的水例如去離子水，蒸餾水或脫陽離子水中的一種或多種。也可以將金屬前驅物溶解在水中，得到金屬前驅物溶液；將金屬前驅物溶液以共浸或分步浸漬的方法引入到載體上，浸漬可採用飽和浸漬或過飽和浸漬。當催化劑中含有兩種以上金屬活性時，所述的共浸漬為兩種以上金屬元素可以共同溶解在去離子水中，再將浸漬液浸漬到載體上，在進行乾燥和焙燒。所述的分步浸漬為，將兩種以上金屬元素分別溶解在去離子水中；分別將金屬浸漬液浸漬在載體上，每次浸漬後得到的載體均需進行乾燥和焙燒，對引入金屬的先後次序沒有要求。例如，可以將Pt的前驅物和第一金屬組中的一種元素的前驅物配成溶液，用來浸漬所述的載體組合物，也可以先浸漬Pt的前驅物，乾燥後，浸漬第一金屬組中的該元素的前驅物。例如，浸漬時浸漬液與載體的液/固體積比為0.3-5.0，優選0.6-4.0，浸漬溫度為10-50°C，優選15-40°C。優選地，浸漬後於室溫下靜置2-10小時，將浸漬後的固體乾燥後進行焙燒，焙燒溫度優選400-700°C，焙燒時間優選0.5-12小時，例如1-10小時或2-9小時或4-8小時。焙燒的氣氛沒有特殊要求，例如可以在空氣中進行焙燒，焙燒時的空氣（標況）/催化劑體積比例如為400-1000:1，焙燒時間優選4-8小時。

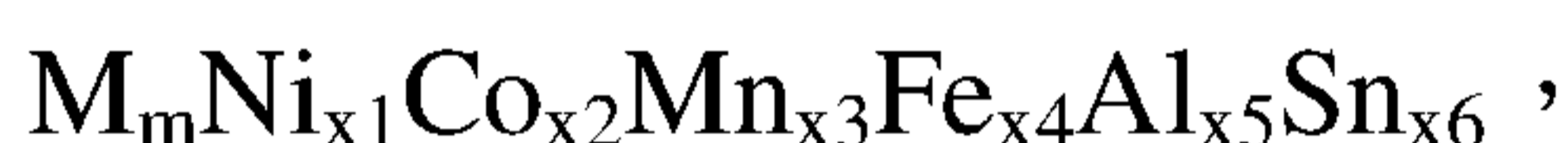
【0216】 根據本發明的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑的製備方法，活性組份前驅物是活性組份的可溶性鹽（例如，金屬硝酸鹽，乙酸鹽，金屬氯化鹽，金屬碳酸鹽，金屬醋酸錯合物，金屬氫氧化物，金屬草酸鹽錯合物，高價

金屬酸，高價金屬酸鹽，金屬藕合物，銨鹽中的一種或多種）。在一種實施方案中，所述的高價金屬酸/高價金屬酸鹽例如是氯鉑酸，氯鉑酸銨，四氨合硝酸鉑，四氨合氫氧化鉑中的一種或多種。所述的磷的前驅物例如磷酸銨，磷酸二氫銨，磷酸氫二銨，磷酸，金屬磷酸鹽中的一種或多種。

【0217】 根據本發明的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑的製備方法，將浸漬活性組份前驅物的載體於低於 -40°C 的環境中放置1小時至24小時；然後進行抽真空乾燥，除去載體上吸附的水，然後焙燒，得到催化劑。

【0218】 在本發明的一個方面中，本發明提供了一種儲氫合金，所述的儲氫合金為稀土系 AB_5 型，鋳鈦系 AB_2 型，鈦系 AB 型，鎂系 A_2B 型以及釩基固溶體型儲氫合金中的一種或者多種，其中

【0219】 所述的稀土系 AB_5 型儲氫合金的分子運算式為：



【0220】 $4.5 \leq x1+x2+x3+x4+x5+x6 \leq 5.5$ ，

【0221】 其中， M_m 為 $\text{La}_{y1}\text{Ce}_{y2}\text{Nd}_{y3}\text{Pr}_{y4}\text{Y}_{y5}$ ，

【0222】 $y1+y2+y3+y4+y5=1$ ，

【0223】 其中，

【0224】 $0.4 \leq y1 \leq 0.99$ （例如， $0.4 \leq y1 \leq 0.8$ ）， $0 \leq y2 \leq 0.45$ （例如， $0.1 \leq y2 \leq 0.45$ ）， $0 \leq y3 \leq 0.2$ （例如， $0 \leq y3 \leq 0.2$ ）， $0 \leq y4 \leq 0.05$ （例如， $0 \leq y4 \leq 0.05$ ）， $0.01 \leq y5 \leq 0.1$ （例如， $0.01 \leq y5 \leq 0.05$ ）， $3 \leq x1 \leq 5.45$ （例如， $3 \leq x1 \leq 4.9$ ）， $0 \leq x2 \leq 1.5$ （例如， $0.1 \leq x2 \leq 1$ ）， $0 \leq x3 \leq 0.8$ （例如， $0.1 \leq x3 \leq 0.6$ ）， $0 \leq x4 \leq 0.8$ （例如， $0.1 \leq x4 \leq 0.6$ ）， $0 \leq x5 \leq 0.75$ （例如， $0.05 \leq x5 \leq 0.5$ ）， $0 \leq x6 \leq 0.2$ ；（例如， $0 \leq x6 \leq 0.15$ ）。

【0225】所述的鋳鈦系 AB_2 型儲氫合金的分子運算式為 AB_2 ，其中

【0226】 $A=Mg_{x1}Ca_{x2}Ti_{x3}Zr_{x4}Y_{x5}La_{x6}$ ， $x1+x2+x3+x4+x5+x6=0.9-1.1$ ，

【0227】 $B=V_{y1}Cr_{y2}Mn_{y3}Fe_{y4}Co_{y5}Ni_{y6}Cu_{y7}$ ， $y1+y2+y3+y4+y5+y6+y7=1.9-$

2.1，

【0228】 $0 \leq x1 \leq 0.54$ （例如， $0.01 \leq x1 \leq 0.3$ ， $0.01 \leq x1 \leq 0.1$ ）， $0 \leq x2 \leq 0.54$ （例如， $0 \leq x2 \leq 0.25$ ）， $0.5 \leq x3 \leq 1.04$ （例如， $0.6 \leq x3 \leq 1$ ）， $0.05 \leq x4 \leq 0.58$ （例如， $0.1 \leq x4 \leq 0.58$ ）， $0.01 \leq x5 \leq 0.2$ （例如， $0.01 \leq x5 \leq 0.05$ ）， $0 \leq x6 \leq 0.2$ （例如， $0 \leq x6 \leq 0.05$ ）， $0.05 \leq y1 \leq 1.95$ （例如， $0.05 \leq y1 \leq 1.8$ ）， $0 \leq y2 \leq 1.9$ （例如， $0 \leq y2 \leq 1.85$ ）， $0.05 \leq y3 \leq 1.95$ （例如， $0.1 \leq y3 \leq 1.95$ ）， $0 \leq y4 \leq 1.6$ （例如， $0 \leq y4 \leq 1.5$ ）， $0 \leq y5 \leq 0.5$ （例如， $0 \leq y5 \leq 0.3$ ）， $0.1 \leq y6 \leq 0.5$ （例如， $0.1 \leq y6 \leq 0.3$ ）， $0 \leq y7 \leq 0.5$ （例如， $0.1 \leq y7 \leq 0.2$ ），優選地， $0.7 \leq x3:(x3+x4) \leq 0.95$ ；優選地， $1.7 \leq y1+y2+y3+y4 \leq 2$ 。

【0229】所述的鈦系 AB 型儲氫合金的分子運算式為 AB ，其中

【0230】 $A=Ti_{x1}Zr_{x2}Y_{x3}La_{x4}$ ， $x1+x2+x3+x4=0.85-1.1$ ，

【0231】 $B=V_{y1}Cr_{y2}Mn_{y3}Fe_{y4}Co_{y5}Ni_{y6}Cu_{y7}$ ， $y1+y2+y3+y4+y5+y6+y7=0.95-$

1.05，

【0232】 $0 \leq x1 \leq 1.09$ （例如， $0.9 \leq x1 \leq 1.05$ ）， $0 \leq x2 \leq 1.09$ （例如， $0 \leq x2 \leq 0.5$ ）， $0.01 \leq x3 \leq 0.2$ （例如， $0.01 \leq x3 \leq 0.05$ ）， $0 \leq x4 \leq 0.2$ （例如， $0 \leq x4 \leq 0.05$ ）， $0.05 \leq y1 \leq 0.5$ （例如， $0.05 \leq y1 \leq 0.2$ ）， $0 \leq y2 \leq 0.8$ （例如， $0 \leq y2 \leq 0.2$ ）， $0 \leq y3 \leq 0.8$ （例如， $0.05 \leq y3 \leq 0.4$ ，或 $0.1 \leq y3 \leq 0.4$ ）， $0.2 \leq y4 \leq 1$ （例如， $0.5 \leq y4 \leq 0.9$ ）， $0 \leq y5 \leq 0.35$ （例如， $0 \leq y5 \leq 0.1$ ）， $0 \leq y6 \leq 0.45$ （例如， $0 \leq y6 \leq 0.2$ ）， $0 \leq y7 \leq 0.3$ （例如， $0 \leq y7 \leq 0.2$ ），優選地， $x1$ 和 $x2$ 不同時為零；

【0233】 所述的鎂系 A_2B 型儲氫合金的分子運算式為 A_2B ，其中

【0234】 $A=Mg_{x1}Ca_{x2}Ti_{x3}La_{x4}Y_{x5}$ ， $x1+x2+x3+x4+x5=1.9-2.1$ ，

【0235】 $B=Cr_{y1}Fe_{y2}Co_{y3}Ni_{y4}Cu_{y5}Mo_{y6}$ ； $y1+y2+y3+y4+y5+y6=0.9-1.1$ ；

【0236】 其中， $1.29 \leq x1 \leq 2.09$ （例如， $1.7 \leq x1 \leq 2.05$ ）， $0 \leq x2 \leq 0.5$ （例如， $0 \leq x2 \leq 0.2$ ）， $0 \leq x3 \leq 0.8$ （例如， $0 \leq x3 \leq 0.5$ ）， $0 \leq x4 \leq 0.5$ （例如， $0 \leq x4 \leq 0.2$ ）， $0.01 \leq x5 \leq 0.2$ （例如， $0.05 \leq x5 \leq 0.1$ ）， $0 \leq y1 \leq 0.3$ （例如， $0 \leq y1 \leq 0.2$ ， $0.05 \leq y1 \leq 0.2$ ）， $0 \leq y2 \leq 0.2$ （例如， $0 \leq y2 \leq 0.1$ ）， $0 \leq y3 \leq 0.6$ （例如， $0 \leq y3 \leq 0.5$ ）， $0.2 \leq y4 \leq 1.1$ （例如， $0.7 \leq y4 \leq 1.05$ ）， $0 \leq y5 \leq 0.5$ （例如， $0 \leq y5 \leq 0.4$ ）， $0 \leq y6 \leq 0.15$ （例如， $0 \leq y6 \leq 0.1$ ）；

【0237】 所述的鈮基固溶體型儲氫合金的分子運算式為 $A_{x1}B_{x2}$ ，其中
 $x1+x2=1$ ，

【0238】 其中 $A=Ti_{y1}V_{y2}Zr_{y3}Nb_{y4}Y_{y5}La_{y6}Ca_{y7}$ ， $y1+y2+y3+y4+y5+y6+y7=1$ ，

【0239】 $B=Mn_{z1}Fe_{z2}Co_{z3}Ni_{z4}$ ， $z1+z2+z3+z4=1$ ，

【0240】 $0.7 \leq x1 \leq 0.95$ （例如， $0.8 \leq x1 \leq 0.95$ ， $0.9 \leq x1 \leq 0.95$ ）， $0.05 \leq x2 \leq 0.3$ （例如， $0.05 \leq x2 \leq 0.2$ ， $0.05 \leq x2 \leq 0.1$ ）， $0.4 \leq y1 \leq 0.9$ （例如， $0.45 \leq y1 \leq 0.9$ ， $0.5 \leq y1 \leq 0.8$ ）， $0 \leq y2 \leq 0.5$ （例如， $0 \leq y2 \leq 0.4$ ）， $0 \leq y3 \leq 0.5$ （例如， $0 \leq y3 \leq 0.4$ ）， $0 \leq y4 \leq 0.55$ （例如， $0 \leq y4 \leq 0.4$ ）， $0 \leq y5 \leq 0.2$ （例如， $0.01 \leq y5 \leq 0.2$ ， $0.05 \leq y5 \leq 0.2$ ）， $0 \leq y6 \leq 0.1$ （例如， $0 \leq y6 \leq 0.05$ ）， $0 \leq y7 \leq 0.1$ （例如， $0 \leq y7 \leq 0.05$ ）， $0 \leq z1 \leq 1$ （例如， $0.1 \leq z1 \leq 1$ ， $0.2 \leq z1 \leq 0.95$ ）， $0 \leq z2 \leq 0.95$ （例如， $0 \leq z2 \leq 0.9$ ）， $0 \leq z3 \leq 0.3$ （例如， $0 \leq z3 \leq 0.2$ ）， $0 \leq z4 \leq 0.45$ （例如， $0.05 \leq z4 \leq 0.45$ ， $0.05 \leq z4 \leq 0.3$ ）， $0.55 \leq z1+z2 \leq 1$ （例如， $0.7 \leq z1+z2 \leq 1$ ）。

【0241】 在一種實施方案中，本發明的儲氫合金選自：

【0242】 $\text{La}_{0.61}\text{Ce}_{0.16}\text{Pr}_{0.04}\text{Nd}_{0.19} \text{Ni}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ ， $(\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2})_{0.95}(\text{Fe}_1)_{0.05}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.95}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_{0.05}$ ， $(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.95})_{0.1}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.05})_{0.1}$ ， $(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Mn}_1)_{0.1}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3})_{0.1}$ ， $(\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.93}(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1})_{0.07}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.93}(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.1})_{0.07}$ ， $(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Zr}_{0.2})_{0.95}(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1})_{0.05}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.35}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.05})_{0.95}(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1})_{0.05}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.02})_{0.95}(\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1})_{0.05}$ ， $(\text{Ti}_{0.88}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.02})_{0.95}(\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.1})_{0.05}$ ，
 $(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Y}_{0.2})_{0.8}(\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3})_{0.2}$ ， $\text{Ti}_{0.64}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.01}\text{VMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ ，
 $\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.93}\text{Zr}_{0.15}\text{Y}_{0.01}\text{VMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ ， $\text{Ti}_{0.55}\text{Zr}_{0.48}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.02}\text{V}_{0.33}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.09}\text{Ni}_{0.1}$ ，
 $\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.18}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.02}\text{V}_{0.23}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.09}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}$ ， $\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}$ ，
 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}$ ， $\text{Ca}_{0.01}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}$ ，
 $\text{Ca}_{0.01}\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}$ ， $\text{TiZr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Cr}_{1.4}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}$ ，
 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Cr}_{1.4}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}$ ， $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.79}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.2}$ ，
 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.25}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.79}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}$ ， $\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.63}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.01}\text{VMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ ，
 $\text{Mg}_{1.8}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_1$ ， $\text{Mg}_{1.8}\text{Y}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_1$ ， $\text{Mg}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{Ni}_{1.1}$ ， $\text{Mg}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_1$ ，
 $\text{Mg}_2\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ ， $\text{Mg}_2\text{Y}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ ， $\text{Mg}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$ ，
 $\text{Mg}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.05}$ ， $\text{Mg}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}$ ， $\text{Mg}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}$ ，
 $\text{Mg}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ ， $\text{Mg}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ ， $\text{Mg}_{1.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$ ，
 $\text{Mg}_{1.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$ ， $\text{Mg}_{1.7}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.32}$ ， $\text{Mg}_{1.7}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ ，
 $\text{TiY}_{0.01}\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}$ ， $\text{TiY}_{0.01}\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}$ ， $\text{TiY}_{0.02}\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ ， $\text{TiY}_{0.02}\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}$ ，
 $\text{Ti}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{V}_{0.05}\text{Cr}_{0.03}\text{Fe}_{0.9}$ ， $\text{Ti}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{V}_{0.05}\text{Cr}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}$ ， $\text{Ti}_{0.9}\text{Y}_{0.04}\text{V}_{0.15}\text{Fe}_{0.9}$ ，

$Ti_{0.9}Y_{0.04}V_{0.05}Fe_{0.9}Mn_{0.1}$, $Ti_{0.91}Zr_{0.05}Y_{0.04}V_{0.1}Cr_{0.2}Fe_{0.7}$,
 $Ti_{0.91}Zr_{0.05}Y_{0.04}V_{0.1}Cr_{0.2}Fe_{0.6}Mn_{0.1}$, $Ti_{0.95}Y_{0.05}V_{0.26}Fe_{0.7}Cu_{0.05}$,
 $Ti_{0.95}Y_{0.05}V_{0.05}Fe_{0.7}Mn_{0.21}Cu_{0.05}$, $Ti_{1.02}Y_{0.03}V_{0.05}Fe_{0.9}Ni_{0.1}$,
 $Ti_{1.02}Y_{0.03}V_{0.05}Fe_{0.8}Mn_{0.1}Ni_{0.1}$, $La_{0.5}Ce_{0.32}Nd_{0.15}Pr_{0.02}Y_{0.01}Ni_{4.4}Fe_{0.55}Al_{0.05}$,
 $La_{0.5}Ce_{0.32}Nd_{0.15}Pr_{0.02}Y_{0.01}Ni_{4.4}Fe_{0.6}$, $La_{0.8}Ce_{0.15}Y_{0.05}Ni_4Mn_{0.5}Al_{0.5}$,
 $La_{0.8}Ce_{0.15}Y_{0.05}Ni_{4.5}Mn_{0.5}$, $La_{0.45}Ce_{0.4}Nd_{0.1}Pr_{0.03}Y_{0.02}Ni_4Co_{0.8}Al_{0.2}$,
 $La_{0.45}Ce_{0.4}Nd_{0.1}Pr_{0.03}Y_{0.02}Ni_{4.2}Co_{0.8}$, $La_{0.75}Ce_{0.15}Nd_{0.05}Pr_{0.02}Y_{0.03}Ni_{4.7}Al_{0.1}Fe_{0.2}$,
 $La_{0.75}Ce_{0.15}Nd_{0.05}Pr_{0.02}Y_{0.03}Ni_{4.8}Fe_{0.2}$, $La_{0.8}Ce_{0.15}Nd_{0.03}Y_{0.02}Ni_{4.5}Co_{0.3}Mn_{0.1}Al_{0.1}$,
 $La_{0.8}Ce_{0.15}Nd_{0.03}Y_{0.02}Ni_{4.5}Co_{0.4}Mn_{0.1}$, $La_{0.97}Y_{0.03}Ni_4Co_1$ °

【0243】 在一種優選的實施方案中，本發明的儲氫合金選自：

【0244】 $(Ti_{0.8}Y_{0.2})_{0.95}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})_{0.05}$, $(Ti_{0.4}V_{0.4}Y_{0.2})_{0.9}(Fe_{0.05}Mn_{0.9}Ni_{0.05})_{0.1}$,
 $(Ti_{0.7}Nb_{0.1}Y_{0.2})_{0.9}(Mn_{0.7}Ni_{0.3})_{0.1}$, $(Ti_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2})_{0.93}(Fe_{0.2}Mn_{0.7}Ni_{0.1})_{0.07}$,
 $(Ti_{0.4}V_{0.35}Zr_{0.2}Y_{0.05})_{0.95}(Fe_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.05}$,
 $(Ti_{0.88}Y_{0.1}Ca_{0.02})_{0.95}(Fe_{0.3}Mn_{0.6}Ni_{0.1})_{0.05}$, $Mg_{0.01}Ti_{0.93}Zr_{0.15}Y_{0.01}VMn_{0.9}Ni_{0.1}$,
 $Ti_{0.85}Zr_{0.18}Y_{0.05}La_{0.02}V_{0.23}Cr_{0.05}Mn_{1.5}Fe_{0.09}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$,
 $Mg_{0.1}Ti_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.05}V_{0.1}Mn_{1.6}Ni_{0.2}Cu_{0.2}$, $Ca_{0.01}Ti_{0.85}Zr_{0.05}Y_{0.05}V_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.1}Cu_{0.2}$,
 $Mg_{0.1}Ti_{0.8}Zr_{0.15}Y_{0.05}V_{0.1}Cr_{1.4}Mn_{0.2}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.2}$,
 $Ti_{0.8}Zr_{0.25}Y_{0.05}V_{1.79}Mn_{0.1}Fe_{0.01}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$, $Mg_{1.8}Y_{0.1}Cr_{0.05}Ni_1$,
 $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Y_{0.05}Cr_{0.1}Ni_1$, $Mg_2Y_{0.1}Cr_{0.05}Ni_{0.6}Cu_{0.4}$, $Mg_{1.92}Y_{0.08}Cr_{0.2}Ni_{0.75}Fe_{0.05}$,
 $Mg_{1.9}Y_{0.1}Cr_{0.1}Fe_{0.1}Ni_{0.7}Cu_{0.1}$, $Mg_{1.9}Y_{0.1}Cr_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.2}$,
 $Mg_{1.8}Y_{0.1}La_{0.1}Cr_{0.05}Ni_{0.9}Co_{0.1}$, $Mg_{1.7}Ti_{0.2}Y_{0.1}Cr_{0.05}Ni_{0.7}Co_{0.3}$,
 $TiY_{0.01}V_{0.1}Fe_{0.7}Mn_{0.1}Ni_{0.1}$, $TiY_{0.02}V_{0.2}Fe_{0.7}Mn_{0.1}$, $Ti_{0.97}Y_{0.03}V_{0.05}Cr_{0.03}Fe_{0.5}Mn_{0.4}$,

$\text{Ti}_{0.9}\text{Y}_{0.04}\text{V}_{0.05}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ ， $\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.04}\text{V}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.1}$ ，

$\text{Ti}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.21}\text{Cu}_{0.05}$ ， $\text{Ti}_{1.02}\text{Y}_{0.03}\text{V}_{0.05}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}$ ，

$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.32}\text{Nd}_{0.15}\text{Pr}_{0.02}\text{Y}_{0.01}\text{Ni}_{4.4}\text{Fe}_{0.55}\text{Al}_{0.05}$ ， $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{Ni}_{4}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ ，

$\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Pr}_{0.03}\text{Y}_{0.02}\text{Ni}_{4}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ ， $\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Ni}_{4.7}\text{Al}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}$ ，

$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.15}\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{0.02}\text{Ni}_{4.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ 。

【0245】在本發明的一個方面中，本發明提供了一種本發明的儲氫合金的製備方法，其中所述的方法包括以下步驟：（1）以達到儲氫合金組成的方式稱量各儲氫合金原料進行混合；（2）將步驟（1）混合得到的物質進行熔煉，然後進行退火；其中，所述熔煉為電爐熔煉或者感應熔煉；優選地，所述熔煉的條件包括：在真空或者惰性氣氛下進行，溫度為1200-3000°C，優選為1800-2200°C；更優選地，在真空下進行，所述熔煉的壓力為 1×10^{-5} - 1×10^{-3} 帕（絕對壓力），優選為 0.5×10^{-4} - 5×10^{-4} 帕（絕對壓力）；更優選地，在惰性氣氛下進行，所述熔煉的壓力為0.5-1巴（例如0.6-1巴，0.7-1巴）（錶壓）；所述退火的條件包括：在真空或者惰性氣氛（如氫氣氣氛）下進行，溫度為500-900°C（例如700-1000°C），時間為12-360小時；任選地，該方法還包括將步驟（2）退火得到的物質降溫後進行破碎處理以得到10-400目（例如20-400目）的產品；並且任選地，該方法還包括將步驟（2）退火得到的物質進行活化處理，優選地，所述活化處理的條件包括：在真空下，溫度為50-300°C，時間為1-10小時。

【0246】在本發明的一個方面中，本發明提供了一種提供高純度氫氣的方法，該方法包括：（1）使有機液體儲氫原料與脫氫催化劑接觸反應，得到含有氫氣的脫氫反應產物；（2）將脫氫反應產物冷卻，得到液體產物和富氫

氣體產物，收集液體產物；（3）使富氫氣體與儲氫合金接觸，得到含氫合金，收集未吸附的氣體；（3a）任選地，除去含氫合金儲存容器中的有機物；（4）加熱含氫合金，釋放氫氣。

【0247】 根據本發明的提供高純度氫氣的方法，使用本發明的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑和/或本發明的儲氫合金。

【0248】 根據本發明的提供高純度氫氣的方法，在（1）中：有機液體儲氫原料與脫氫催化劑接觸反應的反應溫度為150-450°C（例如，200-400°C，300-350°C）；有機液體儲氫原料與脫氫催化劑接觸反應的重時空速0.5-50小時⁻¹（例如，1-45小時⁻¹，2-30小時⁻¹）；有機液體儲氫原料與脫氫催化劑接觸反應的壓力為0.03-5MPa（錶壓）（例如0.3-5MPa，0.1-3MPa，0.5-2MPa或0.2-1.6MPa）；任選地，使有機液體儲氫原料與氫氣混合後與脫氫催化劑接觸，氫氫比（氫氣與有機液體儲氫原料的摩爾比）為0-10（例如0-8）。引入氫氣有利於減少脫氫反應的焦炭生成。

【0249】 根據本發明的提供高純度氫氣的方法，在（2）中，將脫氫反應產物冷卻的冷卻溫度低於液體產物中的有機物的沸點溫度；優選的，低於其中的常溫常壓下為液態的沸點最低的有機物的沸點溫度。

【0250】 根據本發明的提供高純度氫氣的方法，在（3）中，所述的富氫氣體為富氫氣體產物或富氫氣體產物經過進一步分離得到的含氫氣的氣體，所述的進一步分離的方法包括變溫分離，膜分離，變壓吸附分離或它們的組合；所述的富氫氣體中氫氣的質量份數為≥80%（例如80-99%，優選為≥85%，更優選為≥90%）。通過冷卻分離為一定氫氣含量的富氫氣體再進行儲氫合金吸收，可以充分利用儲氫合金吸收能力，改善儲氫合金的吸收的效果。

【0251】 根據本發明的提供高純度氫氣的方法，在（3）中，所述的富氫氣體與儲氫合金的接觸在一個或多個儲氫合金儲存容器中進行；所述的儲氫合金可以是一種或者多種，多種儲氫合金可以混合使用，也可以串聯使用或並聯使用或串並聯混合使用；所述的富氫氣體與儲氫合金接觸的壓力為0.001-5MPa（例如，0.01-5MPa，0.03-4MPa，0.05-5MPa，0.08-2MPa，0.05-3MPa，0.1-1MPa），當儲氫合金儲存容器為多個，且存在儲氫容器串聯的情況，按照富氫氣體物流方向，最後接觸儲氫合金的接觸壓力（也稱為吸氫壓力）為0.05-5MPa（例如0.1-1MPa）；所述的富氫氣體與儲氫合金接觸的溫度（也稱為吸氫溫度）為-70至100°C（例如，-50至90°C，-30至80°C）；與儲氫合金接觸時，所述的富氫氣體的溫度低於有機液體儲氫原料在常壓下的沸點溫度。

【0252】 根據本發明的提供高純度氫氣的方法，在（3）中，所述的儲氫合金儲存容器為一個或多個，其中按照接觸氫氣的順序，最後與氫氣接觸的儲氫合金儲存容器中的儲氫合金為具有高平衡壓力的儲氫合金，所述的具有高平衡壓力的儲氫合金為在溫度為150-450°C之間至少存在一個溫度點，氫氣吸收的平衡壓力大於等於35MPa；優選的，至少一個儲氫合金儲存容器中的儲氫合金為具有高平衡壓力的儲氫合金。通過具有高平衡壓力的儲氫合金可以獲得高純高壓氫氣，所得到的高純高壓氫氣可以直接用於氫燃料電池車加注。

【0253】 根據本發明的提供高純度氫氣的方法，進行步驟（3a），其中除去含氫合金儲存容器中的有機物採用吹掃的方法。例如使用氫氣吹掃，其方法例如：儲氫合金達到預定的吸附量以後，停止向儲氫合金供應富氫氣體，使氫氣通過含氫合金，將含氫合金和含氫合金儲存容器（也稱儲氫合金儲存容器）中的有機氣體帶出，引入儲罐儲存或者使用其它儲氫合金儲存容器中的儲

氫合金吸收；其中優選的，吹掃用氫氣的純度大於90重量%，更優選大於95重量%，例如大於99重量%。

【0254】 根據本發明的提供高純度氫氣的方法，在（4）中：儲氫合金釋放的氫氣的溫度（即，加熱儲氫合金的溫度，簡稱放氫溫度）為150-450°C，釋放的氫氣的壓力為 ≥ 35 MPa（例如為35-100MPa）以得到高純高壓氫氣，或者釋放的氫氣的分壓為0.1-5MPa以得到高純氫氣，其中放氫溫度高於吸氫溫度。

【0255】 根據本發明的提供高純度氫氣的方法，還包括使含氫合金釋放氫氣，釋放的氫氣與不同的儲氫合金接觸形成含氫合金，該過程重複一次或多次，其中至少最後一次的重複過程所用的儲氫合金為具有高平衡壓力的儲氫合金。

【0256】 根據本發明的提供高純度氫氣的方法，所述的儲氫合金為第一儲氫合金與第二儲氫合金聯用；第一儲氫合金為本發明所述的鎂系 A_2B 型儲氫合金，用於富氫氣體接觸，第二儲氫合金用於將第一儲氫氫氣增壓，第二儲氫合金為具有高平衡壓力的儲氫合金，第二儲氫合金為本發明所述的稀土系 AB_5 型，鋯鈦系 AB_2 型，鈦系 AB 型儲氫合金中的一種或者多種；富氫氣體先經過第一儲氫合金，進行雜質分離；然後使第一儲氫合金釋放出的高純氫氣與第二儲氫合金進行接觸，然後使第二儲氫合金在高壓下釋放氫氣；第一儲氫合金放氫溫度高於第二儲氫合金吸氫溫度，溫差優選 $\geq 100^\circ\text{C}$ （例如 $350^\circ\text{C} \geq$ 溫差 $\geq 150^\circ\text{C}$ ）；第一儲氫合金和第二儲氫合金在不同的儲氫合金儲存罐中，且第一儲氫合金儲存罐和第二儲氫合金儲存罐中間有熱交換系統；富氫氣體與第一儲氫合金接觸的吸氫溫度為20-150°C（例如50-100°C），氫氣分壓為0.001-0.1MPa（0.001-0.03MPa）；第一儲氫合金釋放氫氣的溫度（放氫溫度）為150-

450°C（例如200-350°C），放氫的氫氣分壓為0.1-5MPa（例如0.1-1MPa）；第二儲氫合金吸收氫氣的吸氫溫度為-70至100°C（例如-30至100°C），吸氫的氫氣分壓為0.1-5MPa（例如0.1-1MPa），第二儲氫合金放氫溫度為150-450°C（例如200-350°C），放氫的氫氣分壓為 ≥ 35 MPa（例如35-100MPa）。

【0257】 根據本發明的提供高純度氫氣的方法，所述的有機液體儲氫原料為分子中含有環的有機化合物，其任選地含有雜原子，所述的雜原子可以處於環上；例如，含有環烷烴環的飽和或不飽和烴，如不含雜環原子的含有環烷烴環的飽和或不飽和烴，更具體地，芳環和環烷烴的環總數小於等於2的不含雜環原子的含有環烷烴環的飽和或不飽和烴，例如，環己烷，甲基環己烷，十氫萘，雙環己烷；以及含雜原子的含有環烷烴環的飽和或不飽和烴，例如，含氮雜環化合物，以及含氮/硼雜環化合物，所述的含氮雜環化合物包括十氫吡啶，十二氫乙基吡啶，二氫吡啶，4-胺基吡啶，吡啶-4-羧胺，全氫-4,7-菲洛林，2-甲基-1,2,3,4-四氫喹啉，2,6-二甲基十氫-1,5-萘啶中的一種或者幾種；所述的含氮/硼雜環化合物包括：1,2-硼雜氮雜-環己烷，3-甲基-1,2-硼雜氮雜-環戊烷中的一種或者多種。

【0258】 根據本發明的提供高純度氫氣的方法，還包括將釋放的氫氣引入到氫氣儲罐以儲存氫氣；或者所得到的高純高壓氫氣可以直接用於氫燃料電池車加注。

【0259】 在本發明的一個方面中，本發明提供了一種高效分散式製高純高壓氫氣的方法，該方法包括：在脫氫反應器中，將液體有機儲氫原料在脫氫催化劑的存在下進行脫氫反應得到包括氫氣的脫氫反應產物；在冷卻分離裝置中，將脫氫反應產物冷卻並分離，得到富氫物流和有機液體；在儲氫合金儲存

容器中，使富氫物流或純化後的富氫物流與儲氫合金接觸，得到含氫合金；氫氣吹掃除去儲氫合金儲存容器中的有機物；其中，吹掃氫氣的純度優選大於90重量%（例如大於95重量%，大於99重量%）；將含氫合金加熱釋放氫氣，得到高壓氫氣和將得到的高壓氫氣提供給用氫裝置或高壓氫氣儲存罐儲存，例如得到的高壓氫氣可以直接用於氫燃料電池車加注。

【0260】 在本發明的一個方面中，本發明提供了一種提供高純高壓氫氣的系統，包括：有機液體儲氫原料儲存和供應裝置，用於儲存有機液體儲氫原料和向脫氫反應器提供有機液體儲氫原料；脫氫後液體儲存裝置，用於儲存有機液體儲氫原料脫氫後得到的液體產物；脫氫反應器裝置，用於將有機液體儲氫原料在脫氫催化劑的作用下進行脫氫反應得到包括氫氣的脫氫反應產物；冷卻分離裝置，用於將脫氫反應產物分離得到富氫氣體產物和液體產物；儲氫-供氫裝置，其包括儲氫合金儲存容器，儲氫合金加熱系統，用於將富氫氣體與儲氫合金在低溫低壓下接觸吸氫，吸附飽和後加熱脫氫；任選的吹掃裝置用於除去儲氫容器中的有機物；氫氣供應裝置，將高壓氫氣提供給用氫裝置或氫氣儲存罐；優選地，所述的系統設置集成建造在貨櫃內，作為貨櫃式製氫系統置於加氫站使用，或直接建造在加氫站使用；優選地，所述的儲氫-供氫裝置包括一個或多個儲氫合金儲存容器，多個儲氫合金儲存容器可以並聯或串聯或者並聯和串聯混合聯接；優選地，至少一個所述的儲氫合金儲存容器為耐高壓容器和/或所述的氫氣供應裝置為耐高壓的裝置，例如其耐受壓力為35MPa以上。

【0261】 如圖3所示，本發明提供了一種提供高純高壓氫氣的系統，其中：1為有機液體儲存罐，2為原料泵，3為熱交換器，4為脫氫反應器，5為熱交換器，6為儲氫罐，7為單向閥，8為能量傳遞體系統，9為吹掃系統，10為儲

氫控制系統，圖3中所述的有機液體原料儲存系統包括有機液體儲存罐（1）和與有機液體脫氫反應器相連的原料泵（2），所述的有機液體儲存罐設置有有機液體原料入口和有機液體原料出口；所述的有機液體脫氫反應系統包括有機液體熱交換器（3）與脫氫反應器（4），所述的有機液體熱交換器連接有機液體脫氫反應器出口和入口，用於反應器出口氣體降溫和原料預熱；所述的反應器出口氣體可以經過進一步熱交換降溫（5），降溫後分離得到富氫物料，富氫物流可經過或者不經過膜分離裝置和變壓吸附裝置之中一種或者幾種；所述的純化增壓系統包括一組或者多組儲氫罐（6），且每組儲氫罐與一組防止迴流裝置（7）連接儲氫罐以並聯方式連接到至少一條供氫管線上，至少包括一個能量遞送系統（8），用於向每個儲氫罐中提供能量以便從固體儲氫材料中解析氫氣，至少包括一組真空泵（9）和吹掃系統，用於儲氫罐中雜質氣體的脫除，儲氫罐出入口各與一個流量計連接，包括一個控制系統（10），根據脫氫反應產氫量，控制整個每個儲氫罐吸氫和放氫時間以及能量遞送系統的啟動時間。用儲氫罐入口流量計計算儲氫合金吸氫總量，當單個儲氫罐儲氫合金儲氫量達到飽和吸氫總量80%以上時，關閉儲氫罐富氫物流進氣閥；吹掃系統開啟，除去儲氫罐中雜質，待吹掃管線中氫氣純度達到99%以上時，關閉吹掃系統；儲氫罐同時吸氫總量應高於氫氣產生速度的120%，儲氫合金通過放氫閥連接到至少一條供氫管線上，供氫管線輸送氫氣到氫氣儲存裝置，供氫管線上儲氫合金放氫閥不能同時關閉和開啟。

【0262】 在本發明的一個方面中，本發明提供了一種移動式供氫系統，包括運輸車輛和設置在運輸車輛上的根據本發明的提供高純高壓氫氣的系統。

【0263】 在本發明的一個方面中，本發明提供了一種分散式供氫裝置，包括根據本發明的提供高純高壓氫氣的系統，並且任選地包括高壓氫氣貯存罐。

【0264】 本發明提供的製備高純度氫氣的方法，可以高效地提供高純度氫氣，在使用具有高平衡壓力的儲氫合金的情況下可以提供高純高壓氫氣。此外，本發明還可以具有以下有益技術效果中的至少一項，優選情況下具有其中的多項有益技術效果：

- (1) 本發明方法可以具有較高的有機液體儲氫化合物脫氫效率。
- (2) 可以具有更高的有機液體儲氫化合物脫氫轉化率。
- (3) 可以具有更高的有機液體儲氫化合物脫氫選擇性。
- (4) 具有更高的儲氫金屬吸氫效率。
- (5) 在存在有機物的情況下儲氫金屬具有較好吸氫效率。
- (6) 通過有機物脫氫，冷卻分離和儲氫合金吸氫的耦合，可以取得提高有機物脫氫轉化率的效果。
- (7) 有機原料脫氫和儲氫合金吸氫可以更加高效的配合。

【0265】 本發明提供的有機物脫氫製氫氣的脫氫催化劑具有較高的脫氫活性、氫氣選擇性和/或氫氣生成速率的優點。

【0266】 本發明提供的有機物脫氫製氫氣的脫氫催化劑，可以用非貴金屬代替部分貴金屬，可以減少貴金屬的用量，並且保持較高的脫氫活性、氫氣選擇性和/或氫氣生成速率。

【0267】 本發明提供的催化劑可用於有機儲氫化合物脫氫製備氫氣，尤其是用於含有環例如含環烷烴環或含雜原子環的有機物脫氫製備氫氣，具有較高的轉化率，選擇性和/或氫氣生成速率。

【0268】 根據本發明，所述的晶相改性金屬氧化物百分含量可採用如下的方法測量：用X-射線繞射和相位濾波經修正的Rietveld模型，採用擬合的方法計算得到晶相改性金屬氧化物的重量百分含量；相位濾波參見R. V.

Siriwardane, J. A. Poston, G. Evans, Jr. Ind. Eng. Chem. Res. 33(1994),2810-2818，經修正的Rietveld模型見RIQAS rietveld Analysis，操作手冊，Material Data, Inc., Berkley, CA(1999)。

【0269】 根據本發明，所述的改性金屬氧化物的化學組成百分含量為所述的載體組合物中改性金屬氧化物的總含量，改性金屬氧化物的化學組成百分含量可採用X射線螢光法測定或化學分析的方法測定。

【0270】 根據本發明，所述的載體組合物表面上改性金屬氧化物的重量百分含量通過XPS方法測量，測量的表面層厚度為從外表面至距離外表面5nm厚度的範圍內。

【0271】 另外，本發明還提供了下述方案：

1. 一種用於有機物脫氫製氫氣催化劑的載體組合物，該載體組合物包括氧化鋁和改性金屬氧化物，所述的改性金屬氧化物為鈦氧化物和/或鋯氧化物，其中所述的改性金屬氧化物的 $\eta < 0.3$ ，其中 $\eta =$ 載體組合物中晶相改性金屬氧化物的重量百分含量/載體組合物中改性金屬氧化物的化學組成重量百分含量，鈦氧化物以TiO₂計，鋯氧化物以ZrO₂計。

2. 根據方案1所述的載體組合物，其特徵在於， $\eta=0$ ，優選的，所述的第一金屬氧化物單層分散於氧化鋁基質上。
3. 根據方案1所述的載體組合物，其特徵在於，所述載體組合物中氧化鋁質量份數為80~98.5%，優選的為83~97.5%或85~95%或為90~95%；改性金屬氧化物的質量份數為1.5~20%，優選為2.5~17%或5~15%，或為5~10%。
4. 根據方案3所述的載體組合物，其特徵在於，所述的改性金屬氧化物包括鈦氧化物，其中優選的，所述的載體組合物中，二氧化鈦質量份數優選為2~20%例如5~15%或5~10%或2.5~17%，二氧化鋯質量份數優選0~8%例如0-6%或0-3%或1~6%。
5. 根據方案4所述的載體組合物，其特徵在於，相對於TiO₂純物相，所述的載體組合物XPS圖譜中，Ti 2P_{3/2}軌道電子結合能存在偏移，結合能為458.8eV處的峰向高結合能偏移0.6-0.7eV至459.4-459.5 eV，和/或Ti 2P_{1/2}軌道電子結合能為464.5eV處的峰向高結合能方向偏移0.8-0.9eV至465.3~465.4eV。
6. 根據方案1所述的載體組合物，其特徵在於，所述的氧化物基質具有 γ 氧化物、 η -氧化鋁、 ρ 氧化鋁或 χ 氧化鋁至少一種的物相結構。
7. 根據方案1所述的載體組合物，其特徵在於，所述的載體組合物比表面積為100~ 350 m²/g。
8. 根據方案1所述的載體組合物，其特徵在於，所述載體組合物的孔體積為0.3 ~ 1.3 ml/g。
9. 一種載體組合物的製備方法，包括如下步驟：

- (1) 將氧化鋁基質與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸，待四氯化鈦達到預設負載量時，停止通入氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流，得到負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質，所述的改性金屬氧化物前驅物為氧化鈦前驅物和/或氧化鋇前驅物；
 - (2) 使負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質水解，焙燒，得到載體組合物。
10. 根據方案9所述的載體組合物製備方法，其特徵在於，所述氧化鈦前驅物選自於四氯化鈦、鈦酸乙酯、鈦酸異丙酯、醋酸鈦的一種或者多種，優選四氯化鈦；所述氧化鋇前驅物選自四氯化鋇、乙醇鋇、甲醇鋇、異丙醇鋇、鋇酸四丁酯中的一種或多種，優選四氯化鋇和/或甲醇鋇。
11. 根據方案9所述的載體組合物製備方法，其特徵在於，所述的氧化鋁基質是 γ -氧化鋁、 η -氧化鋁、 ρ -氧化鋁、 χ -氧化鋁中的一種或多種。
12. 根據方案9所述的載體組合物製備方法，其特徵在於，所述氧化鋁基質的比表面積100 ~ 350 m²/g。其中，優選的，所得到的載體組合物比表面積相比氧化鋁基質比表面積，減少的比例 $\leq 10\%$ 。
13. 根據方案9所述的載體組合物製備方法，其特徵在於，所述氧化鋁基質的孔體積為 0.3 ~ 1.3 ml/g。
14. 根據方案9所述的載體組合物製備方法，其特徵在於，所述的氣體為無水的惰性氣體，所述的無水的惰性氣體中的水含量不超過10ppm。優選的，所述氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流中改性金屬氧化物

前驅物的含量為 0.1 ~ 3g/L，其中改性金屬氧化物前驅物含量以金屬氧化物計。

15. 根據方案9所述的載體組合物製備方法，其特徵在於，步驟（1）中，所述氣體的溫度為室溫~350°C，例如為室溫~ 300°C或15~300°C。
16. 根據方案9所述的載體組合物製備方法，其特徵在於，步驟（1）中接觸的壓力為0.05~5atm例如 1 ~3 atm。
17. 根據方案9所述的載體組合物製備方法，其特徵在於，所述氣體每分鐘的體積流量與氧化鋁基質體積的比值為3~80：1例如為5~30:1優選10~25:1;其中氣體的體積以標準狀況下的體積計，氧化鋁基質的體積以堆積體積計。
18. 根據方案9所述的載體組合物製備方法，其特徵在於，所述的氧化鋁基質在流化態下與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸，或是在攪拌下與所述氣流接觸；流化態例如可以是鼓泡床、湍動床、快速床或輸送床。
19. 根據方案9所述的載體組合物製備方法，其特徵在於，步驟（2）所述水解，方法如下：使所述負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質與含水蒸氣的氣體接觸。一種實施方式，所述含水蒸氣的氣體與氧化鋁基質接觸的比值（標準狀態下含水蒸氣的氣體與氧化鋁基質堆積體積之比）為3~80:1例如5 ~ 30：1，優選10~25：1，所述含水蒸氣的氣體中水蒸氣占氣體總體積的比例為0.1體積%~100體積%，優選3體積%~100體積%，更優選的為10體積%~70體積%體積；水蒸汽以外的其它氣體可以是惰性氣體或空氣。水解時間例如為1h~50h優選2h~30h。

通常的水解時間大於等於負載時間（負載時間是指氧化鋁基質與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸的時間）。

20.根據方案9所述的載體組合物製備方法，其特徵在於，所述焙燒，焙燒溫度350°C~700°C，焙燒時間為0.5~12小時。

21.一種用於有機物脫氫製備氫氣的催化劑，其特徵在於，包括包含氧化鋁和改性金屬氧化物的載體以及活性金屬組份，所述改性金屬氧化物為鈦氧化物和/或鋯氧化物；所述的活性金屬組份為活性金屬的氧化物和/或活性金屬的單質。所述活性金屬例如第八副族金屬、第七副族金屬、第五副族金屬、第六副族金屬、第一副族金屬、稀土元素、鹼土金屬、第四主族金屬中的一種或多種；

優選的，所述的活性金屬包括Pt和/或者Ni，包括或不包括含或者不含其它元素。優選的，所述的其它元素為V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Ce、W、Mo、Sn、Ca、Pt、Pd、Ru、Re、Rh、Ir、Os、Zn、P、In中的一種或多種。優選的，所述的載體為方案1~8任一所述的載體組合物或方案9~20任一項所述方法製備的載體組合物。

22.一種有機物脫氫製備氫氣的催化劑，包括載體和負載的活性金屬組份，其特徵在於，所述載體為方案1~8任一項所述的載體組合物或為方案9~20任一項所述方法製備的載體組合物，所述的活性金屬包括Pt，含或者不含其它金屬，所述的其它金屬可以是貴金屬也可以是非貴金屬，所述其它金屬為Pd、Ru、Re、Rh、Ir、Os、Sn、V、Mo、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Ce、W、Cu、Ca元素中的一種或多種。

- 23.根據方案22所述的催化劑，其特徵在於，所述催化劑中，活性金屬的含量為0.1-20重量%例如0.1~15重量%，載體的含量為85~99.9重量%，Pt的含量為0.1-10重量%。本發明催化劑組成中，活性金屬的含量，貴金屬以單質計，非貴金屬以氧化物計。
- 24.根據方案22所述的催化劑，其特徵在於，所述的其它金屬為Pd、Ru、Re、Rh、Ir、Os中的一種或多種。
- 25.根據方案24所述的催化劑，其特徵在於，所述催化劑中，所述活性金屬的含量為0.1-10重量%，優選 0.5 ~ 8 重量%；所述載體的含量為90~99.9重量%，優選為92~ 99.5重量%。
- 26.根據方案25所述的催化劑，其特徵在於，所述催化劑中，Pt含量為0.1~2重量%例如0.3~1.5重量%或0.5~1重量%，所述其它金屬的含量為0~9.9重量%例如0.1~2或0.2~1重量%或0.1~0.8重量%，所述載體的含量優選為90~99.9重量%例如96~99.6重量%或98~99.5重量%或98.5~99.3重量%。
- 27.根據方案22所述的催化劑，其特徵在於，所述的其它金屬為Sn、V、Mo、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Ce、W、Cu、Ca中的一種或多種。
- 28.根據方案27所述的催化劑，其特徵在於，所述催化劑中，Pt含量為0.1~10重量%，所述其它金屬的含量為0~15重量%。
- 29.根據方案28所述的催化劑，其特徵在於，所述催化劑中，Pt含量為0.1~2重量%例如0.5~1.5重量%，其它金屬的含量為0~15重量%例如

1~10重量%或2~8重量%或3~7重量%；所述載體的含量優選為85~99.9重量%例如為90~99重量%或90~98重量%或92~97重量%。

- 30.一種有機物脫氫製備氫氣的催化劑，包括載體和負載的活性金屬組份，其特徵在於，所述載體為方案1~8任一項所述的載體組合物或者按照方案9~20任一項所述方法製備的載體組合物，所述的活性金屬包括鎳，含或者不含其它金屬，所述其它金屬為Zn、Sn、Cu、Fe、Ag、P、In、Re、Mo、Co、Ca、W中的一種或者多種。
- 31.根據方案30所述的催化劑，其特徵在於，所述催化劑中，所述活性金屬質量份數為5%~30%，載體質量份數為70~95%；載體質量份數優選為75~90%，活性金屬質量份數優選為10%~25%。
- 32.根據方案30所述的催化劑，其特徵在於，所述催化劑中，鎳的含量以氧化物計為5~25重量%，優選6~20重量%例如為7~15重量%或7~12重量%或8~11重量%，所述的其它金屬的含量以氧化物計為0~15重量%優選0~10重量%例如為0.5~8重量%或1~5重量%。
- 33.方案21-32任一項所述催化劑的製備方法，包括：
- (1) 將活性金屬組份前驅物溶解在水中，浸漬載體，得到浸漬活性金屬組份前驅物的載體；
 - (2) 浸漬活性金屬組份前驅物的載體乾燥、焙燒；
- 優選的，所述載體為方案1~8任一項所述的載體組合物或按照方案9~20任一項所述的方法製備的載體組合物。
- 34.根據方案33所述的催化劑製備方法，其特徵在於，所述的活性金屬包括非貴金屬，步驟(2)為：將浸漬活性金屬組份前驅物的載體於低於

-40°C的環境中放置1h~24h；然後進行抽真空乾燥，除去載體上吸附的水，然後焙燒，得到催化組合物。

- 35.根據方案33所述的催化劑製備方法，其特徵在於，所述活性金屬組份前驅物為：金屬硝酸鹽、金屬氯化鹽、乙酸鹽、金屬碳酸鹽、金屬醋酸錯合物、金屬氫氧化物、金屬草酸鹽錯合物、高價金屬酸鹽中的一種或多種。
- 36.根據方案32所述的催化劑製備方法，其特徵在於，步驟2所述焙燒：焙燒溫度為400~700°C，焙燒時間優選0.5~12小時。
- 37.一種所述催化組合物的使用方法，包括：將有機儲氫化合物與方案21~32任一項所述脫氫催化劑或者按照方案33~36任一項所述方法製備的脫氫催化劑接觸進行脫氫反應生成氫氣的步驟。
- 38.根據方案37所述的方法，其特徵在於，脫氫反應溫度為150~450°C，重時空速0.5~50h⁻¹，反應壓力0.3~5MPa，所述接觸在臨氫或者不臨氫的條件下進行，氫油比（引入脫氫反應器的氫氣和有機儲氫化合物的摩爾比）為0~10。
- 39.根據方案37所述的方法，其特徵在於，所述的有機儲氫化合物為含環烷環的飽和或不飽和烴，例如，所述的有機儲氫化合物為環己烷、甲基環己烷、十氫萘、雙環己烷、十氫吡啶、十二氫乙基吡啶、二氫吡啶、4-胺基吡啶、吡啶-4-羧胺、全氫-4,7-菲洛林、2-甲基-1,2,3,4-四氫喹啉、2,6-二甲基十氫-1,5-萘啶、1,2-BN-環己烷、3-甲基-1,2-BN-環戊烷中的一種或者多種。

【0272】 此外，本發明還進一步提供了下述方案：

1. 一種提供高純度氫氣的方法，該方法包括：使有機液體儲氫原料與脫氫催化劑接觸反應，得到含有氫氣的脫氫反應產物；
 - (1) 將脫氫反應產物冷卻，得到液體產物和富氫氣體產物，收集液體產物；
 - (2) 使富氫氣體與儲氫合金接觸，得到含氫合金，收集未吸附的氣體；
 - (3) 任選的，除去含氫合金儲存容器中的有機物；
 - (4) 加熱含氫合金，釋放氫氣，得到高純氫氣。
2. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，所述的富氫氣體為富氫氣體產物或富氫氣體產物經過進一步分離得到的含氫氣的氣體，所述進一步分離的方法例如：變溫分離、膜分離、變壓吸附分離或它們的組合。
3. 根據方案1或2所述的方法，其特徵在於，所述的富氫氣體中氫氣的質量份數大於等於80%例如80~99%，優選為 $\geq 85\%$ ，更優選為 $\geq 90\%$ 。
4. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，所述富氫氣體與儲氫合金接觸的溫度為 $-70\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，優選 $-50\sim 90^{\circ}\text{C}$ 更優選 $-30\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。
5. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，脫氫反應產物冷卻的溫度低於有機物的沸點溫度；優選的，低於其中的常溫常壓下為液態沸點最低有機物的沸點溫度。
6. 根據方案1~5任一項所述的方法，其特徵在於，與儲氫合金接觸時，所述富氫氣體的溫度低於有機液體儲氫原料在常壓下的沸點溫度。
7. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，所述的儲氫合金可以是一種或者多種，多種儲氫合金可以混合使用，也可以串聯使用或並聯使用或串

並聯混合使用；優選的所述的富氫氣體與儲氫合金接觸壓力為0.001~5MPa例如為0.01~ 5MPa 或0.03~4MPa或0.05~ 5MPa或0.08~2MPa或0.05~3MPa或 0.1~1MPa。

8. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，所述富氫氣體與儲氫合金接觸在儲氫合金儲存容器中進行，儲氫合金儲存容器為一個或者多個；所述的富氫氣體與儲氫合金為接觸壓力為0.05~ 5MPa優選0.1~1MPa；當儲氫合金儲存容器為多個，且存在儲氫容器串聯的情況，優選情況下，其中按照富氫氣體物流方向,最後接觸的儲氫合金的接觸壓力為0.05~5MPa優選0.1~1MPa。
9. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，所述的儲氫合金儲存容器為一個或多個，其中按照接觸氫氣的順序，最後與氫氣接觸的儲氫合金容器中的儲氫合金為具有高平衡壓力的儲氫合金，所述高平衡壓力儲氫合金為在溫度為150~450°C之間至少存在一個溫度點，氫氣吸收的平衡壓力大於等於 35 MPa；優選的，至少一個容器中的儲氫合金為高平衡壓力儲氫合金。
10. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，還包括使含氫合金釋放氫氣、釋放的氫氣與不同的儲氫合金接觸形成含氫合金，該過程重複一次或多次，其中至少最後一次的重複過程所用的儲氫合金為高平衡壓力的儲氫合金。
11. 根據方案1~10任一項所述的方法，其特徵在於，所述的儲氫合金為稀土系AB₅型、鋳鈦系AB₂型、鈦系AB型、鎂系A₂B型合金以及釩基固溶體型中的一種或者多種。

12. 根據方案11所述的方法，其特徵在於，所述的稀土系 AB_5 型儲氫合金，具體分子運算式為： $M_mNi_{x_1}Co_{x_2}Mn_{x_3}Fe_{x_4}Al_{x_5}Sn_{x_6}$ ，其中， $4.5 \leq x_1+x_2+x_3+x_4+x_5+x_6 \leq 5.5$ ， $3 \leq x_1 \leq 5.5$ ，優選 $3 \leq x_1 \leq 4.9$ ， $0 \leq x_2 \leq 1.5$ ，優選 $0.1 \leq x_2 \leq 1$ ， $0 \leq x_3 \leq 0.8$ ，優選 $0.1 \leq x_3 \leq 0.6$ ， $0 \leq x_4 \leq 0.8$ ，優選 $0.1 \leq x_4 \leq 0.6$ ， $0 \leq x_5 \leq 0.75$ ，優選 $0 \leq x_5 \leq 0.5$ ， $0 \leq x_6 \leq 0.2$ ，優選 $0 \leq x_6 \leq 0.15$ ； M_m 為含La、Ce、Pr、Nd、Y的混合稀土金屬，運算式為 $M_m=La_{y_1}Ce_{y_2}Nd_{y_3}Pr_{y_4}Y_{y_5}$ ， $y_1+y_2+y_3+y_4+y_5=1$ ， $0.4 \leq y_1 \leq 1$ ，優選 $0.4 \leq y_1 \leq 0.8$ ， $0 \leq y_2 \leq 0.45$ ，優選 $0.1 \leq y_2 \leq 0.45$ ， $0 \leq y_3 \leq 0.2$ ， $0 \leq y_4 \leq 0.05$ ， $0 \leq y_5 \leq 0.05$ 。
13. 根據方案11所述的方法，其特徵在於，所述的鋳鈦系 AB_2 型儲氫合金，其中 $A=Mg_{x_1}Ca_{x_2}Ti_{x_3}Zr_{x_4}Y_{x_5}La_{x_6}$ ， $x_1+x_2+x_3+x_4+x_5+x_6=0.9-1.1$ ， $0 \leq x_1 \leq 1.1$ ，優選 $0.90 \leq x_1 \leq 1.05$ ， $0 \leq x_2 \leq 0.7$ ，優選 $0 \leq x_2 \leq 0.25$ ， $0 \leq x_3 \leq 1.05$ ，優選 $0.8 \leq x_3 \leq 1$ ， $0 \leq x_4 \leq 1.05$ ，優選 $0.85 \leq x_4 \leq 1$ ， $0 \leq x_5 \leq 0.2$ ，優選 $0 \leq x_5 \leq 0.05$ ， $0 \leq x_6 \leq 0.2$ ，優選 $0 \leq x_6 \leq 0.05$ ，且 $x_3/(x_3+x_4) \geq 0.7$ 或者 $x_3/(x_3+x_4) \leq 0.3$ ； $B=V_{y_1}Cr_{y_2}Mn_{y_3}Fe_{y_4}Co_{y_5}Ni_{y_6}Cu_{y_7}$ ， $y_1+y_2+y_3+y_4+y_5+y_6+y_7=1.9-2.1$ ， $0 \leq y_1 \leq 2.1$ ，優選 $0 \leq y_1 \leq 1.8$ ， $0 \leq y_2 \leq 2.1$ ，優選 $0 \leq y_2 \leq 1.85$ ， $0 \leq y_3 \leq 2.1$ ，優選 $0 \leq y_3 \leq 2.05$ ， $0 \leq y_4 \leq 1.6$ ，優選 $0 \leq y_4 \leq 1.5$ ， $0 \leq y_5 \leq 0.5$ ，優選 $0 \leq y_5 \leq 0.3$ ， $0 \leq y_6 \leq 0.5$ ，優選 $0 \leq y_6 \leq 0.3$ ， $0 \leq y_7 \leq 0.5$ ，優選 $0 \leq y_7 \leq 0.2$ ，且 $1.7 \leq y_1+y_2+y_3+y_4 \leq 2.1$ 。
14. 根據方案11所述的方法，其特徵在於，所述的 AB 型儲氫合金，其中 $A=Ti_{x_1}Zr_{x_2}Y_{x_3}La_{x_4}$ ， $x_1+x_2+x_3+x_4=0.85-1.1$ ， $0 \leq x_1 \leq 1.1$ ，優選 $0.90 \leq x_1 \leq 1.05$ ， $0 \leq x_2 \leq 1.1$ ，優選 $0 \leq x_2 \leq 0.5$ ， $0 \leq x_3 \leq 0.2$ ，優選 $0 \leq x_3 \leq 0.05$ ， $0 \leq x_4 \leq 0.2$ ，優選 $0 \leq x_4 \leq 0.05$ ； $B=V_{y_1}Cr_{y_2}Mn_{y_3}Fe_{y_4}Co_{y_5}Ni_{y_6}Cu_{y_7}$ ，

$y_1+y_2+y_3+y_4=0.95-1.05$ ， $0 \leq y_1 \leq 0.5$ ，優選 $0 \leq y_1 \leq 0.2$ ， $0 \leq y_2 \leq 0.8$ ，優選 $0 \leq y_2 \leq 0.2$ ， $0 \leq y_3 \leq 0.8$ ，優選 $0.05 \leq y_3 \leq 0.3$ ， $0 < y_4 \leq 1.05$ ，優選 $0.7 \leq y_4 \leq 1.05$ ， $0 \leq y_5 \leq 0.35$ ，優選 $0 \leq y_5 \leq 0.10$ ， $0 \leq y_6 \leq 0.45$ ，優選 $0 \leq y_6 \leq 0.20$ ， $0 \leq y_7 \leq 0.3$ ，優選 $0 \leq y_7 \leq 0.2$ 。

15. 根據方案11所述的方法，其特徵在於，所述的釩基固溶體型儲氫合金，具體分子運算式為： $A_{x_1}B_{x_2}$ ， $x_1+x_2=1$ ， $0.85 \leq x_1 \leq 0.95$ ，優選 $0.90 \leq x_1 \leq 0.95$ ， $0.05 \leq x_2 \leq 0.15$ ，優選 $0.05 \leq x_2 \leq 0.10$ ；其中 $A=Ti_{y_1}V_{y_2}Zr_{y_3}Nb_{y_4}Y_{y_5}La_{y_6}Ca_{y_7}$ ， $y_1+y_2+y_3+y_4+y_5+y_6+y_7=1$ ， $0 \leq y_1 \leq 0.9$ ，優選 $0 \leq y_1 \leq 0.8$ ， $0 \leq y_2 \leq 0.95$ ，優選 $0 \leq y_2 \leq 0.95$ ， $0 \leq y_3 \leq 0.90$ ，優選 $0 \leq y_3 \leq 0.8$ ， $0 \leq y_4 \leq 0.55$ ，優選 $0 \leq y_4 \leq 0.4$ ， $0 \leq y_5 \leq 0.2$ ，優選 $0.25 \leq y_5 \leq 0.05$ ， $0 \leq y_6 \leq 0.1$ ，優選 $0 \leq y_6 \leq 0.05$ ， $0 \leq y_7 \leq 0.1$ ，優選 $0 \leq y_7 \leq 0.05$ ； $B=Mn_{z_1}Fe_{z_2}Co_{z_3}Ni_{z_4}$ ， $z_1+z_2+z_3+z_4=1$ ， $0 \leq z_1 \leq 1$ ，優選 $0 \leq z_1 \leq 0.95$ ， $0 \leq z_2 \leq 0.95$ ，優選 $0 \leq z_2 \leq 0.95$ ， $0.7 \leq z_1+z_2 \leq 1.0$ ， $0 \leq z_3 \leq 0.3$ ，優選 $0 \leq z_3 \leq 0.2$ ， $0 \leq z_4 \leq 0.45$ ，優選 $0 \leq z_4 \leq 0.3$ 。

16. 根據方案1或11所述的方法，其特徵在於，所述的儲氫合金為第一儲氫合金與第二儲氫合金聯用；其中，第一儲氫合金為鎂系 A_2B 型儲氫合金用於富氫氣體接觸，第二儲氫合金用於將第一儲氫氫氣增壓，第二儲氫合金為具有高平衡壓力的儲氫合金。

17. 根據方案16所述的方法，其特徵在於，第二儲氫合金為稀土系 AB_5 型、鈳鈦系 AB_2 型、鈦系 AB 型中的一種或者多種。

18. 根據方案1或16所述的方法，其特徵在於，富氫氣體先經過第一儲氫合金，進行雜質分離；然後使第一儲氫合金釋放出的高純氫氣與第二儲氫合金進行接觸，然後使第二儲氫合金在高壓下釋放氫氣。
19. 根據方案16所述的方法，其特徵在於，第一儲氫合金放氫溫度高於第二儲氫合金吸氫溫度，溫差優選 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ，優選 $350^{\circ}\text{C} \geq \text{溫差} \geq 150^{\circ}\text{C}$ 。
20. 根據方案16所述的方法，其特徵在於，第一儲氫合金和第二儲氫合金在不同的儲氫合金儲存罐中，且第一儲氫合金儲存罐和第二儲氫合金儲存罐中間有熱交換系統。
21. 根據方案16或17所述的方法，其特徵在於，所述 A_2B 型第一儲氫合金，其具體分子運算式為： $A = \text{Mg}_{x1}\text{Ca}_{x2}\text{Ti}_{x3}\text{La}_{x4}\text{Y}_{x5}$ ， $x1+x2+x3=1.9-2.1$ ， $1.5 \leq x1 \leq 2.1$ ，優選 $1.70 \leq x1 \leq 2.05$ ， $0 \leq x2 \leq 0.5$ ，優選 $0 \leq x2 \leq 0.2$ ， $0 \leq x3 \leq 0.8$ ，優選 $0 \leq x3 \leq 0.50$ ； $B = \text{Cr}_{y1}\text{Fe}_{y2}\text{Co}_{y3}\text{Ni}_{y4}\text{Cu}_{y5}\text{Mo}_{y6}$ ， $y1+y2+y3+y4+y5+y6=0.9-1.1$ ， $0 \leq y1 \leq 0.30$ ，優選 $0 \leq y1 \leq 0.2$ ， $0 \leq y2 \leq 0.20$ ，優選 $0 \leq y2 \leq 0.10$ ， $0 \leq y3 \leq 1.1$ ，優選 $0 \leq y3 \leq 1$ ， $0 \leq y4 \leq 1.1$ ，優選 $0 \leq y4 \leq 1.05$ ， $0 \leq y5 \leq 0.4$ ， $0 \leq y6 \leq 0.15$ ，優選 $0 \leq y6 \leq 0.10$ ；
- 所述 AB_5 型第二儲氫合金，具體分子運算式為： $\text{M}_m\text{Ni}_{x1}\text{Co}_{x2}\text{Mn}_{x3}\text{Fe}_{x4}\text{Al}_{x5}\text{Sn}_{x6}$ ，其中， $4.5 \leq x1+x2+x3+x4+x5+x6 \leq 5.5$ ， $3 \leq x1 \leq 5.5$ ，優選 $3 \leq x1 \leq 4.9$ ， $0 \leq x2 \leq 1.5$ ，優選 $0.1 \leq x2 \leq 1$ ， $0 \leq x3 \leq 0.8$ ，優選 $0.1 \leq x3 \leq 0.6$ ， $0 \leq x4 \leq 0.8$ ，優選 $0.1 \leq x4 \leq 0.6$ ， $0 \leq x5 \leq 0.75$ ，優選 $0 \leq x5 \leq 0.5$ ， $0 \leq x6 \leq 0.2$ ，優選 $0 \leq x6 \leq 0.15$ ； M_m 為含La、Ce、Pr、Nd、Y的混合稀土金屬，運算式為 $M_m = \text{La}_{y1}\text{Ce}_{y2}\text{Nd}_{y3}\text{Pr}_{y4}\text{Y}_{y5}$ ， $y1+y2+y3+y4+y5=1$ ，

$0.4 \leq y_1 \leq 1$ ，優選 $0.4 \leq y_1 \leq 0.8$ ， $0 \leq y_2 \leq 0.45$ ，優選 $0.1 \leq y_2 \leq 0.45$ ，

$0 \leq y_3 \leq 0.2$ ， $0 \leq y_4 \leq 0.05$ ， $0 \leq y_5 \leq 0.05$ ；

所述的鋳鈦系 AB_2 型合金第二儲氫合金中，

$A = Mg_{x_1}Ca_{x_2}Ti_{x_3}Zr_{x_4}Y_{x_5}La_{x_6}$ ， $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 0.9 - 1.1$ ， $0 \leq x_1 \leq$

1.1 ，優選 $0.90 \leq x_1 \leq 1.05$ ， $0 \leq x_2 \leq 0.7$ ，優選 $0 \leq x_2 \leq 0.25$ ， $0 \leq x_3 \leq$

1.05 ，優選 $0.8 \leq x_3 \leq 1$ ， $0 \leq x_4 \leq 1.05$ ，優選 $0.85 \leq x_4 \leq 1$ ， $0 \leq x_5 \leq 0.2$ ，

優選 $0 \leq x_5 \leq 0.05$ ， $0 \leq x_6 \leq 0.2$ ，優選 $0 \leq x_6 \leq 0.05$ ，且 $x_3/(x_3 + x_4) \geq 0.7$ 或者

$x_3/(x_3 + x_4) \leq 0.3$ ； $B = V_{y_1}Cr_{y_2}Mn_{y_3}Fe_{y_4}Co_{y_5}Ni_{y_6}Cu_{y_7}$ ，

$y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 = 1.9 - 2.1$ ， $0 \leq y_1 \leq 2.1$ ，優選 $0 \leq y_1 \leq 1.8$ ， $0 \leq y_2$

≤ 2.1 ，優選 $0 \leq y_2 \leq 1.85$ ， $0 \leq y_3 \leq 2.1$ ，優選 $0 \leq y_3 \leq 2.05$ ， $0 \leq y_4 \leq 1.6$ ，

優選 $0 \leq y_4 \leq 1.5$ ， $0 \leq y_5 \leq 0.5$ ，優選 $0 \leq y_5 \leq 0.3$ ， $0 \leq y_6 \leq 0.5$ ，優選 $0 \leq y_6 \leq$

0.3 ， $0 \leq y_7 \leq 0.5$ ，優選 $0 \leq y_7 \leq 0.2$ ，且 $1.7 \leq y_1 + y_2 + y_3 + y_4 \leq 2.1$ ；

所述的鈦系 AB 型合金第二儲氫合金，其中 $A = Ti_{x_1}Zr_{x_2}Y_{x_3}La_{x_4}$ ，

$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 0.85 - 1.1$ ， $0 \leq x_1 \leq 1.1$ ，優選 $0.90 \leq x_1 \leq 1.05$ ， $0 \leq x_2 \leq$

1.1 ，優選 $0 \leq x_2 \leq 0.5$ ， $0 \leq x_3 \leq 0.2$ ，優選 $0 \leq x_3 \leq 0.05$ ， $0 \leq x_4 \leq 0.2$ ，優

選 $0 \leq x_4 \leq 0.05$ ； $B = V_{y_1}Cr_{y_2}Mn_{y_3}Fe_{y_4}Co_{y_5}Ni_{y_6}Cu_{y_7}$ ， $y_1 + y_2 + y_3 + y_4 = 0.95 -$

1.05 ， $0 \leq y_1 \leq 0.5$ ，優選 $0 \leq y_1 \leq 0.2$ ， $0 \leq y_2 \leq 0.8$ ，優選 $0 \leq y_2 \leq 0.2$ ， $0 \leq$

$y_3 \leq 0.8$ ，優選 $0.05 \leq y_3 \leq 0.3$ ， $0 < y_4 \leq 1.05$ ，優選 $0.7 \leq y_4 \leq 1.05$ ， $0 \leq y_5$

≤ 0.35 ，優選 $0 \leq y_5 \leq 0.10$ ， $0 \leq y_6 \leq 0.45$ ，優選 $0 \leq y_6 \leq 0.20$ ， $0 \leq y_7 \leq$

0.3 ，優選 $0 \leq y_7 \leq 0.2$ 。

22. 根據方案16所述的方法，其特徵在於，富氫氣體與第一儲氫合金接觸溫度為20~150°C，氫氣分壓為0.001~ 0.1MPa；第一儲氫合金釋放氫氣的溫度（放氫溫度）為150~450°C，放氫的氫氣分壓為0.1~ 5MPa。
23. 根據方案16或22所述的方法，其特徵在於，第二儲氫合金吸氫溫度為-70~100°C，吸氫的氫氣分壓為0.1~ 5MPa，第二儲氫合金放氫溫度為150~450°C，放氫的氫分壓 \geq 35MPa例如35~100MPa。
24. 根據方案16和22所述的方法，其特徵在於，富氫氣體與第一儲氫合金接觸的吸氫溫度優選為50~100°C，氫氣分壓優選為0.001~ 0.03MPa；第一儲氫合金放氫溫度優選為200~350°C，放氫氫氣分壓優選為0.1~ 1 MPa；第二儲氫合金吸收氫氣的吸氫溫度優選為-30~100°C，吸氫的氫氣分壓優選為0.1~ 1MPa，第二儲氫合金放氫溫度優選為200~350°C，放氫氫分壓優選為 \geq 35 MPa。
25. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，儲氫合金釋放氫氣的溫度（儲氫合金加熱的溫度，簡稱放氫溫度）為150~450°C，釋放的氫氣的壓力為 \geq 35MPa例如為35~100MPa以得到高純高壓氫氣，或者放氫的氫氣分壓為0.1~ 5MPa以得到高純氫氣，其中放氫溫度高於吸氫溫度。
26. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，除去含氫合金中的有機物採用吹掃的方法例如使用氫氣吹掃，其方法例如：儲氫合金達到預定的吸附量以後，停止向儲氫合金供應富氫氣體，使氫氣通過含氫合金，將含氫合金和（也稱為含氫合金儲存容器）中的有機氣體帶出，引入儲罐儲存或者使用其它儲氫合金儲存容器中的儲氫合金吸收；其中優選的，吹掃用氫氣的純度大於90重量%更優選大於95重量%例如大於99重量%。

27. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，有機液體儲氫原料與脫氫催化劑接觸反應的反應溫度為 $150\sim 450^{\circ}\text{C}$ ，優選 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，更優選 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 。
28. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，有機液體儲氫原料與脫氫催化劑接觸重時空速 $0.5\sim 50\text{h}^{-1}$ ，優選 $1\sim 45\text{h}^{-1}$ 更優選 $2\sim 30\text{h}^{-1}$ 。
29. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，有機液體儲氫原料與脫氫催化劑接觸反應的壓力為 $0.03\sim 5\text{MPa}$ 或 $0.3\sim 5\text{MPa}$ ，優選 $0.1\sim 3\text{MPa}$ 例如 $0.5\sim 2\text{MPa}$ 或 $0.2\sim 1.6\text{MPa}$ 。
30. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，使有機液體儲氫原料與氫氣混合後與脫氫催化劑接觸，氫烴比（氫氣與有機液體儲氫原料的摩爾比）為 $0\sim 10$ 。
31. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，有機液體脫氫反應在臨氫或者不臨氫的狀態下，有機液體脫氫反應溫度為 $150\sim 450^{\circ}\text{C}$ ，重時空速 $0.5\sim 50\text{h}^{-1}$ ，反應壓力 $0.3\sim 5\text{MPa}$ ，氫烴比為 $0\sim 10$ 摩爾比，優選的反應溫度為 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，重時空速 $1\sim 30\text{h}^{-1}$ ，氫烴比為 $0\sim 8$ 摩爾比。
32. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，所述的脫氫催化劑為金屬負載型催化劑，所述的金屬負載型催化劑包括載體和負載的活性金屬組份；所述載體，所述活性金屬優選包括第VIII族金屬中一種或者多種；更優選，活性金屬組份含有第一活性金屬和任選的第二活性金屬，所述第一活性金屬為Pt、Pd、Ru、Rh、Ir中的一種或多種，所述第二活性金屬Ni、Re、Sn、Mo、Cu、Fe、Ca、Co、W中的一種或者多種，所述第二

活性金屬優選為Ni、Re、Sn中的一種或多種；更優選的，所述的第一活性金屬包括Pt；

或者，

所述的脫氫催化劑包括載體和負載的活性金屬組份，載體選自三氧化二鋁、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋯、活性炭、矽鋁材料中的一種或多種，活性金屬選自Ni、Zn、Sn、Cu、Fe、Ag、P、In、Re、Mo、Co、Ca、W中的至少兩種金屬，進一步優選Ni、Zn、Sn、Cu中的兩種或兩種以上或者所述的活性金屬包括Ni以及選自Zn、Sn、Cu、Fe、Ag、P、In、Re、Mo、Co、Ca、W中的一種或多種。

33. 根據方案32所述的方法，其特徵在於，所述的脫氫催化劑中載體質量份數為70~99.9%，金屬組份的質量份數為0.1~30%。
34. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，所述的脫氫催化劑包括載體和活性金屬組份，所述的載體為一種載體組合物，該載體組合物包括氧化鋁和改性金屬氧化物，所述的改性金屬氧化物為鈦氧化物和/或鋯氧化物，其中所述的改性金屬氧化物的 $\eta < 0.3$ ，其中 $\eta = \text{載體組合物中晶相改性金屬氧化物的重量百分含量} / \text{載體組合物中改性金屬氧化物的化學組成重量百分含量}$ ，鈦氧化物以 TiO_2 計，鋯氧化物以 ZrO_2 計。
35. 根據方案34所述的方法，其特徵在於，所述的載體組合物 $\eta = 0$ ，優選的，所述的第一金屬氧化物單層分散於氧化鋁基質上。
36. 根據方案34所述的方法，其特徵在於，所述載體組合物中氧化鋁質量份數為80~98.5%，優選的為83~97.5%或85~95%或為90~95%；改性金

屬氧化物的質量份數為1.5~20%，優選為2.5~17%或5~15 %，或為 5~10 %。

37. 根據方案34所述的方法，其特徵在於，所述的改性金屬氧化物包括鈦氧化物，其中優選的，所述的載體組合物中，二氧化鈦質量份數優選為2~20%例如5~15%或5~10%或2.5~17%，二氧化鋯質量份數優選0~8%例如0-6%或0-3%或1~6%。
38. 根據方案34所述的方法，其特徵在於，相對於TiO₂純物相，所述的載體組合物XPS圖譜中， Ti 2P_{3/2}軌道電子結合能存在偏移，結合能為458.8eV處的峰向高結合能偏移0.6-0.7eV至459.4-459.5 eV，和/或Ti 2P_{1/2}軌道電子結合能為464.5eV處的峰向高結合能方向偏移0.8-0.9eV至465.3~465.4eV。
39. 根據方案34所述的方法，其特徵在於，所述的氧化物基質具有 γ 氧化物、 η -氧化鋁、 ρ 氧化鋁 或 χ 氧化鋁至少一種的物相結構。
40. 根據方案34所述的方法，其特徵在於，所述的載體組合物比表面積為100~ 350 m²/g。
41. 根據方案34所述的方法，其特徵在於，所述載體組合物的孔體積為0.3 ~ 1.3 ml/g。
42. 根據方案1或34所述的方法，其特徵在於，所述脫氫催化劑包括包含氧化鋁和改性金屬氧化物的載體以及活性金屬組份，所述改性金屬氧化物為鈦氧化物和/或鋯氧化物；所述的活性金屬組份為活性金屬的氧化物和/或活性金屬的單質。所述活性金屬例如第八副族金屬、第七副族

金屬、第五副族金屬、第六副族金屬、第一副族金屬、稀土元素、鹼土金屬、第四主族金屬中的一種或多種；

優選的，所述的活性金屬包括Pt和/或者Ni，包括或不包括含或者不含其它元素；優選的，所述的其它元素為V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Ce、W、Mo、Sn、Ca、Pt、Pd、Ru、Re、Rh、Ir、Os、Zn、P、In中的一種或多種。

43. 根據方案42所述的方法，其特徵在於，所述的活性金屬包括Pt，含或者不含其它金屬，所述的其它金屬可以是貴金屬也可以是非貴金屬，所述其它金屬為Pd、Ru、Re、Rh、Ir、Os、Sn、V、Mo、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Ce、W、Cu、Ca、中的一種或多種。

44. 根據方案42所述的方法，其特徵在於，所述脫氫催化劑中，活性金屬的含量為0.1-20重量%例如0.1~15重量%，載體的含量為75~99.9重量%，Pt的含量為0.1-10重量%；本發明脫氫催化劑組成中，活性金屬的含量，貴金屬以單質計，非貴金屬以氧化物計。

45. 根據方案43所述的方法，其特徵在於，所述的其它金屬為Pd、Ru、Re、Rh、Ir、Os中的一種或多種。

46. 根據方案43所述的方法，其特徵在於，所述脫氫催化劑中，所述活性金屬的含量為0.1-10重量%，優選0.5~8重量%；所述載體的含量為90~99.9重量%，優選為92~99.5重量%。

47. 根據方案43所述的方法，其特徵在於，所述催化劑中，Pt含量為0.1~2重量%例如0.3~1.5重量%或0.5~1重量%，所述其它金屬的含量為0~9.9重量%例如0.1~2或0.2~1重量%或0.1~0.8重量%，所述載體的含量優選

- 為90~99.9重量%例如96~99.6重量%或98~99.5重量%或98.5~99.3重量%。
48. 根據方案43所述的方法，其特徵在於，所述的其它金屬元素為Sn、V、Mo、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Ce、W、Cu、Ca中的一種或多種。
49. 根據方案43所述的方法，其特徵在於，所述催化劑中，Pt含量為0.1~10重量%，所述其它金屬的含量為0~15重量%。
50. 根據方案43所述的方法，其特徵在於，所述催化劑中，Pt含量為0.1~2重量%例如0.5~1.5重量%，其它金屬的含量為0~15重量%例如1~10重量%或2~8重量%或3~7重量%；所述載體的含量優選為85~99.9重量%例如為90~99重量%或90~98重量%或92~97重量%。
51. 根據方案34所述的方法，其特徵在於，所述的活性金屬包括鎳，含或者不含其它金屬，所述其它金屬為Zn、Sn、Cu、Fe、Ag、P、In、Re、Mo、Co、Ca、W中的一種或者多種。
52. 根據方案51所述的方法，其特徵在於，所述催化劑中，所述活性金屬質量份數為5%~30%，載體質量份數為70~95%；載體質量份數優選為75~90%，活性金屬質量份數優選為10%~25%。
53. 根據方案51所述的方法，其特徵在於，所述催化劑中，鎳的含量以氧化物計為5~25重量%，優選6~20重量%例如為7~15重量%或7~12重量%或8~11重量%，所述的其它金屬的含量以氧化物計為0~15重量%優選0~10重量%例如為0.5~8重量%或1~5重量%。

54. 根據方案1所述的方法，其特徵在於，所述的有機液體儲氫原料為含環烷環的飽和/或不飽和烴，含或不含雜原子，含雜原子有機儲氫化合物為含環烷環的烴被雜原子取代得到的有機物，其中雜原子取代發生在環烷環上。其中，有機液體儲氫原料優選不含雜環原子的含有環烷環的飽和或不飽和烴。更優選為芳環和環烷環總數小於等於2的不含雜環原子的飽和或不飽和烴；
更更優選，有機儲氫原料為芳環和環烷環總數小於等於2的不含雜環原子的飽和或不飽和烴；所述的不含雜原子的含有環烷環的飽和與不飽和烴包括：環己烷、甲基環己烷、十氫萘、雙環己烷中的一種或者多種；含雜原子的含有環烷環的飽和或不飽和烴包括：含氮雜環化合物和含氮/硼雜環化合物，例如為含氮雜環化合物包括十氫吡啶、十二氫乙基吡啶、二氫吡啶、4-胺基吡啶、吡啶-4-羧胺、全氫-4,7-菲洛林、2-甲基-1,2,3,4-四氫喹啉、2,6-二甲基十氫-1,5-萘啶中的一種或者幾種；含氮/硼雜原子不飽和烴包括：1,2-BN-環己烷、3-甲基-1,2-BN-環戊烷中的一種或者多種。
55. 根據方案1的方法，其特徵在於，還包括將釋放的氫氣引入到氫氣儲罐以儲存氫氣；或者，所得到的高純高壓氫氣可以直接用於氫燃料電池車加注。
56. 一種高效分散式製高純高壓氫氣的方法，該方法包括：
(1) 在脫氫反應器中，將液體有機儲氫原料在脫氫催化劑的存在下進行脫氫反應得到包括氫氣的脫氫反應產物；

- (2) 在冷卻分離裝置中，將脫氫反應產物冷卻並分離，得到富氫物流和有機液體；
- (3) 在儲氫合金儲存容器中，使富氫物流或純化後的富氫物流與儲氫合金接觸，得到含氫合金；
- (4) 氫氣吹掃除去儲氫合金儲存容器中的有機物；其中，吹掃氫氣的純度優選大於90重量%更優選大於95重量%；
- (5) 將含氫合金加熱釋放氫氣，得到高壓氫氣和將得到的高壓氫氣提供給用氫裝置或高壓氫氣儲存罐儲存。

57. 一種提供高純高壓氫氣的系統，包括：

有機液體儲氫原料儲存和供應裝置，用於儲存有機液體儲氫原料和向脫氫反應器提供有機液體儲氫原料；

脫氫後液體儲存裝置，用於儲存有機液體儲氫原料脫氫後得到的液體產物；

脫氫反應器裝置，用於將有機液體儲氫原料在脫氫催化劑的作用下進行脫氫反應得到包括氫氣的脫氫反應產物；

冷卻分離裝置，用於將脫氫反應產物分離得到富氫氣體產物和液體產物；

儲氫-供氫裝置，其包括儲氫合金儲存容器，儲氫合金加熱系統，用於將富氫氣體與儲氫合金在低溫低壓下接觸吸氫，吸附飽和後加熱脫氫；

任選的吹掃裝置用於除去儲氫容器中的有機物；

氫氣供應裝置，將高壓氫氣提供給用氫裝置或氫氣儲存罐。

58. 根據方案57所述的系統，其特徵在於，所述系統設置集成建造在貨櫃內，作為貨櫃式製氫系統置於加氫站使用，或直接建造在加氫站使用。
59. 根據方案57所述的系統，其特徵在於，所述的儲氫-供氫裝置包括一個或多個儲氫合金儲存容器，多個儲氫合金儲存容器可以並聯或串聯或者並聯和串聯混合聯接。
60. 根據方案57~59任一項所述的系統，其特徵在於，至少一個所述的儲氫合金儲存容器為耐高壓容器和/或所述的氫氣供應裝置為耐高壓的裝置。優選的，其耐受壓力為35MPa以上。
61. 一種移動式供氫系統，包括運輸車輛和設置在運輸車輛上的方案57~60任一項所述的提供高純氫氣的系統。
62. 一種分散式供氫裝置，包括方案57~60任一項所述的提供高純氫氣的系統，任選包括高壓氫氣貯存罐。

實施例

【0273】 下面的實施例將對本發明予以進一步說明，但其不應被用於限制本發明。

【0274】 原料和測試方法

【0275】 SB粉：德國Sasol公司，固含量75重量%。

【0276】 P25（二氧化鈦）：德國Degussa公司，固含量98重量%。

【0277】 金屬酸鹽和金屬鹽購買於國藥集團化學試劑北京有限公司。

【0278】 有機液體儲氫原料購買於百靈威科技有限公司。

【0279】 在各實施例和對照例中，負載型有機液體脫氫催化劑的組成均由X射線螢光法測定，有機液體儲氫原料脫氫的產物由層析分析得到。氫氣純度由氣相層析法分析得到。

【0280】 本發明實施例和對照例的有機液體脫氫實驗是在固定床反應器中進行的。

【0281】 分離採用冷卻介質冷卻分離，儲氫容器連接在分離系統後，能量遞送介質為熱水或者熱水蒸氣，水蒸氣由水蒸氣產生器產生。

【0282】 在以下實施例中，在製備有機液體儲氫原料的脫氫催化劑的載體中，所述的晶相改性金屬氧化物百分含量採用如下的方法測量：

【0283】 使用裝配有以40kV，30mA驅動的長細聚集銅X-射線源的Philips XRG3100產生器，Philips3020數位測角儀，Philips3710MPD控制電腦和Kevex PSI Peltier冷卻矽探測器進行所有的X-射線繞射測量。採用Kevex4601離子泵控制器，Kevex4608Peltier電源，Kevex4621檢測器偏壓，Kevex4561A脈衝處理器和Kevex4911-A單通道分析器操作Kevex檢測器。使用Philips APD4.1C版軟體獲得繞射圖案。使用Material Data，Inc.。Riqas 3.1C版軟體（Qutokumpu HSC Chemistry for Windows；用戶手冊，Qutokumpo Resarch Oy，Pori，芬蘭（1999））進行所有的rietveld計算。

【0284】 在以下實施例中，XPS實驗在Thermo Fisher公司的ESCALab250型X射線光電子能譜儀上進行。激發源為單色化Al K α X射線，能量為1486.6 eV，功率為150 W。窄掃描所用通透能為30 eV。分析時的基礎真空約為 6.5×10^{-10} mbar。結合能用污染碳的C1s峰（284.8 eV）校正。載體組合物表面上改性金屬氧化物的重量百分含量通過測量10個樣品顆粒，取平均值。

【0285】在以下實施例中，比表面積和孔體積採用美國Micromertics儀器公司的ASAP 2400型自動吸附儀，通過靜態低溫吸附容量法測定（根據GB/T5816-1995的方法），具體方法為：將待測物在250°C，1.33Pa下抽真空脫氣4小時，在-196°C下使其與作為吸附質的氮氣接觸，靜態吸附達到吸附平衡；由氮氣進氣量與吸附後殘存於氣相中的差值計算出吸附劑吸附氮氣的量，然後用BET公式計算比表面積和孔體積。

製備有機液體儲氫原料脫氫催化劑的載體

載體實施例1

【0286】將SB粉在500°C焙燒4小時得到 γ -Al₂O₃，該 γ -Al₂O₃的比表面積176m²/g，孔體積為0.48 mL/g。

【0287】取上述 γ -Al₂O₃ 500g置於流化反應器（反應器的內徑為10cm，高度為40cm）內，將四氯化鈦置於20°C恒溫浴槽中，氮氣（溫度是25°C）以10L/min的流速通四氯化鈦再從流化反應器底部進入流化反應器，流化1小時後，停止將氮氣通過四氯化鈦浴槽；將氮氣（溫度是25°C）以10L/min的流速通過放置於50°C恒溫浴槽中的去離子水再從反應器底部進入流化反應器，流化4小時，進行水解，得到水解後的載體。將水解後的載體在空氣氣氛，550°C焙燒4小時，得到最終的載體，命名為載體1。載體組成以及載體性質見表1；其X射線繞射（XRD）圖譜見圖1中的“1”。

載體實施例2-8

【0288】載體2-8的製備方法同載體實施例1中的載體1的製備方法，區別在於氮氣攜帶四氯化鈦進入流化床時間，和氮氣通入去離子水的水解時間。載體的製備條件，載體組成以及載體性質見表1。

載體實施例9-11

【0289】 載體9-11的製備方法同載體實施例1中的載體1的製備方法，區別在於氮氣先通過四氯化鈦，再通過四氯化銻蒸汽產生器——其溫度為300°C。載體的製備條件，載體組成以及載體性質見表1。

載體對照例1

【0290】 SB粉經過500°C焙燒4小時直接得到的 γ -Al₂O₃，載體命名為載體C1。載體組成以及載體性質見表1。

載體對照例2

【0291】 參考載體實施例1的方法製備載體，區別在於，SB粉經過500°C焙燒4小時得到的 γ -Al₂O₃，和TiO₂物理混合，載體命名為載體C2。載體組成以及載體性質見表1；其X射線繞射（XRD）圖譜見圖1中的“2”。

載體對照例3

【0292】 參考載體對照例2製備載體，載體命名為載體C3。載體組成以及載體性質見表1。

載體對照例4

【0293】 參考載體實施例6的方法製備載體，區別在於載體為SB粉經過500°C焙燒4小時得到的 γ -Al₂O₃，和四氯化鈦的水溶液物理混合，載體命名為載體C4。載體組成以及載體性質見表1。

載體對照例5

【0294】 SB粉經過500°C焙燒4小時得到的 γ -Al₂O₃，鈦酸四丁酯與去離子水混合攪拌30min，以等體積浸漬的方式浸漬到 γ -Al₂O₃上，經過乾燥，550°C焙

燒4小時得到複合氧化物載體。載體命名為載體C5。載體組成以及載體性質見表1；其X射線繞射（XRD）圖譜見圖1中的“5”。

載體對照例6

【0295】 按照載體實施例9的配方製備載體，區別在於，SB粉經過500°C焙燒4小時得到的 γ -Al₂O₃，和TiO₂，ZrO₂物理混合。載體命名為載體C6。載體組成以及載體性質見表1。

載體對照例7

【0296】 參考載體對照例6製備載體，載體命名為載體C7。載體組成以及載體性質見表1。

【0297】 載體實施例1-11和載體對照例1-7製備的載體性質見表1。

製備和評價有機液體儲氫原料脫氫催化劑

實施例1

【0298】 取0.34克氯鉑酸與水配成20mL浸漬液，取19.84克載體1，將浸漬液緩慢的加入到載體1中，一邊加入一邊攪拌，使浸漬液均勻負載在複合氧化物載體上，浸漬溫度為25°C，浸漬後的固體在120°C氮氣吹掃下乾燥3小時，然後在空氣中進行焙燒；焙燒溫度600°C，焙燒時氣劑比（空氣/固體的體積比）為600:1，焙燒時間為4小時，得到催化劑。催化劑的組成列於表2中。

【0299】 在固定床反應器中對上述製備的催化劑進行甲基環己烷脫氫反應評價，脫氫反應在固定床微反上進行，評價條件為：反應溫度350°C，反應壓力（反應器進口壓力）1MPa，補充氫氣流速150mL/minH₂，甲基環己烷進料2mL/min，催化劑裝填量20克。催化劑的評價結果列於表2中，其中轉化率=反

應的甲基環己烷/總的甲基環己烷進料；選擇性=生成甲苯的甲基環己烷/反應的甲基環己烷。

實施例5

【0300】以類似於實施例1的方式，將氯鉑酸和硝酸鎳與水配成20mL浸漬液，取19.7克載體1，將浸漬液緩慢的加入到載體1中，一邊加入一邊攪拌，使浸漬液均勻負載在複合氧化物載體上，浸漬溫度為25°C，浸漬後的固體在120°C氮氣吹掃下乾燥3小時，然後在空氣中進行焙燒；焙燒溫度600°C，焙燒時氣劑比（空氣/固體的體積比）為600:1，焙燒時間為4小時，得到催化劑。催化劑的組成列於表2中。

【0301】在固定床反應器中對上述製備的催化劑進行甲基環己烷脫氫反應評價，脫氫反應在固定床微反上進行，評價條件為：反應溫度350°C，反應壓力（反應器進口壓力）1MPa，補充氫氣流速150mL/minH₂，甲基環己烷進料2.5mL/min，催化劑裝填量20克。催化劑的評價結果列於表2中，其中轉化率=反應的甲基環己烷/總的甲基環己烷進料；選擇性=生成甲苯的甲基環己烷/反應的甲基環己烷。

實施例10

【0302】取硝酸鎳和氯化錫與水配成20mL浸漬液，取17.8克載體1，將浸漬液緩慢的加入到載體1中，一邊加入一邊攪拌，使浸漬液均勻負載在複合氧化物載體上，浸漬溫度為25°C，浸漬後的固體在120°C氮氣吹掃下乾燥3小時，然後在空氣中進行焙燒；焙燒溫度600°C，焙燒時氣劑比（空氣/固體的體積比）為600:1，焙燒時間為4小時，得到催化劑。催化劑的組成列於表2中。

【0303】 在固定床反應器中對上述製備的催化劑進行甲基環己烷脫氫反應評價，脫氫反應在固定床微反上進行，評價條件為：反應溫度400°C，反應壓力（反應器進口壓力）1MPa，補充氫氣流量150mL/minH₂，甲基環己烷進料量1.0mL/min，催化劑裝填量20克。催化劑的評價結果列於表2中，其中轉化率=反應的甲基環己烷/總的甲基環己烷進料；選擇性=生成甲苯的甲基環己烷/反應的甲基環己烷。

實施例2，4，7-9，12-39和對照例1-17

【0304】 按照實施例1，5或10，採用浸漬的方法製備催化劑。催化劑配方見表2，其中載體按照乾基（800°C焙燒1小時）計算，鉑（Pt）按照單質乾基計算，鈀（Pd）按照單質乾基計算，銱（Ir）按照單質乾基計算，銠（Re）按照單質乾基計算，鎳（Ni）按照NiO計，錫（Sn）按照SnO₂計，鋅（Zn）按照ZnO計，銅（Cu）按照CuO計，鐵（Fe）按照Fe₂O₃計，銀（Ag）按照AgO計，磷（P）按照P₂O₅計，錳（Mn）按照MnO₂計。

【0305】 按照實施例1，5或10的評價方法，對所製備的催化劑進行評價，評價條件為：反應壓力（反應器進口壓力）1MPa，催化劑裝填量20克；反應溫度，補充氫氣流速，和甲基環己烷進料量列於表2中。

實施例3，6和11

【0306】 分別按照實施例2，5和10的方法製備實施例3，6和11的催化劑，區別在於浸漬後的固體在-45°C冷凍10小時，然後於-5°C，0.1atm（絕對壓力）真空條件下乾燥，然後進行所述的焙燒。

【0307】 按照實施例1的評價方法，對所製備的催化劑進行評價，評價條件為：反應壓力（反應器進口壓力）1MPa，催化劑裝填量20克；反應溫度，補充氫氣流速，和甲基環己烷進料量列於表2中。

【0308】 本發明提供的脫氫催化劑，可以較現有方法製備的脫氫催化劑具有更高的轉化活性。在同樣的反應條件下，具有更高的氫氣生成速率。採用冷凍，抽真空乾燥的方法，催化劑的活性和選擇性提高，氫氣的生成速率提高。

製備和評價儲氫合金

儲氫合金實例1-13和C1-C4

【0309】 按照合金成分稱取金屬共計約1000g，置於真空感應熔煉爐的水冷坩堝中，在真空下熔煉得到合金，製備條件包括：在背景真空 1×10^{-4} Pa下進行，熔煉溫度和時間如表3所示；在背景真空 1×10^{-4} Pa下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降溫至退火溫度，進行退火，所述退火的溫度、時間如表3所示；在背景真空 1×10^{-4} Pa下自然冷卻至室溫。將得到的合金粉碎過篩，得到70-200目的金屬粉末，將粉末裝入儲氫罐中，將儲氫罐在0.1Pa真空下加熱至 300°C 保溫4小時對合金粉末進行活化，得到儲氫合金1-13和C1-C4。

【0310】 將1kg儲氫合金置於儲氫罐中，將 20°C 的含有機物氫氣（甲烷含量為0.01體積%）作為模型化合物，通入儲氫罐中，使得氫氣與儲氫合金進行反應形成含氫合金，待儲氫合金儲氫量達到理論容量的75%，停止通入含有機物氫氣，並用純度95%的氫氣進行吹掃20分鐘，然後對儲氫罐進行加熱，保持儲氫合金在50MPa下進行持續放氫，氫氣純度採用氣相層析進行分析。氫氣純度、累計儲氫量和儲氫量衰減率列於表3中。累計儲氫量是指三十次吸氫的總

量。循環上述吸氫和放氫三十次後，測定儲氫量的衰減率，所述衰減率=（第一次吸放氫儲氫量-第三十次吸放氫儲氫量）/第一次吸放氫儲氫量×100%。

儲氫合金實例14-26和C5-C10

【0311】按照合金成分稱取金屬共計約1000g，置於真空感應熔煉爐的水冷坩堝中，在真空下熔煉得到合金，製備條件包括：在背景真空 1×10^{-4} Pa下進行，熔煉溫度和時間如表3所示；在背景真空 1×10^{-4} Pa下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降溫至退火溫度，進行退火，所述退火的溫度、時間如表3所示；在背景真空 1×10^{-4} Pa下自然冷卻至室溫。將得到的合金粉碎過篩，得到70-200目的金屬粉末，將粉末裝入儲氫罐中，將儲氫罐在0.1Pa真空下加熱至 300°C 保溫4小時對合金粉末進行活化，得到儲氫合金14-26和C5-C10。

【0312】將1kg儲氫合金置於儲氫罐中，將 10°C 的含有機物氫氣（甲烷含量為0.05體積%）作為模型化合物，通入儲氫罐中，使得氫氣與儲氫合金進行反應形成含氫合金，待儲氫合金儲氫量達到理論容量的75%，停止通入含有機物氫氣，並用純度98%以上的氫氣進行吹掃20min，然後對儲氫罐進行加熱，保持儲氫合金在35MPa下進行持續放氫，氫氣純度採用氣相層析進行分析。氫氣純度、累計儲氫量和儲氫量衰減率列於表3中。累計儲氫量是指十次吸氫的總量。循環上述吸氫和放氫10次後，測定儲氫量的衰減率，所述衰減率=（第一次吸放氫儲氫量-第十次吸放氫儲氫量）/第一次吸放氫儲氫量×100%。

儲氫合金實例27-40和C11-C14

【0313】按照合金成分稱取金屬共計約1000g，置於真空感應熔煉爐的水冷坩堝中，在真空下熔煉得到合金，製備條件包括：在背景真空 1×10^{-4} Pa下進行，熔煉溫度和時間如表3所示；在背景真空 1×10^{-4} Pa下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降溫

至退火溫度，進行退火，所述退火的溫度、時間如表3所示；在背景真空 1×10^{-4} Pa下自然冷卻至室溫。將得到的合金粉碎過篩，得到70-200目的金屬粉末，將粉末裝入儲氫罐中，將儲氫罐在0.1Pa真空下加熱至300°C保溫4小時對合金粉末進行活化，得到儲氫合金**27-40**和**C11-C14**。

【0314】將1kg儲氫合金置於儲氫罐中，將20°C的含有機物氫氣（甲烷含量為0.1體積%）作為模型化合物，以5MPa壓力通入儲氫罐中，使得氫氣與儲氫合金進行反應形成含氫合金，待儲氫合金儲氫量達到理論容量的75%，停止通入含有機物氫氣，並用純度95%的氫氣進行吹掃20min，然後對儲氫罐進行加熱，保持儲氫合金在20MPa下進行持續放氫，氫氣純度採用氣相層析進行分析。氫氣純度、累計儲氫量和儲氫量衰減率列於表3中。累計儲氫量是指十次吸氫的總量。循環上述吸氫和放氫10次後，測定儲氫量的衰減率，所述衰減率 =（第一次吸放氫儲氫量-第十次吸放氫儲氫量）/第一次吸放氫儲氫量 $\times 100\%$ 。

儲氫合金實例**41-56**和**C15-C19**

【0315】按照合金成分稱取金屬共計約1000g，置於電弧熔煉爐的水冷坩堝中，在氫氣氣氛下熔煉得到合金，具體製備過程：高純Ar氣氛（純度99.999%）下，進行熔煉，熔煉的溫度、壓力和時間如表3所示；在背景真空 1×10^{-4} Pa下以10°C/min的速率降溫至退火溫度650°C，在該溫度下退火48小時。在真空下自然冷卻至室溫。將得到的合金粉碎過篩，得到70-200目的金屬粉末，將粉末裝入儲氫罐中，將儲氫罐在0.1Pa真空下加熱至300°C保溫4小時對合金粉末進行活化，得到儲氫合金**41-56**和**C15-C19**。

【0316】將1kg儲氫合金置於儲氫罐中，將20°C的含有機物氫氣（甲烷含量為0.1體積%）作為模型化合物，在壓力2MPa通入儲氫罐中，使得氫氣與儲

氫合金進行反應形成含氫合金，待儲氫合金儲氫量達到理論容量的75%，停止通入含有機物氫氣，在80°C下，用真空泵抽真空5min，然後對儲氫罐進行加熱，保持儲氫合金在0.1MPa下進行持續放氫，氫氣純度採用氣相層析進行分析。氫氣純度、累計儲氫量和儲氫量衰減率列於表3中。累計儲氫量是指十次吸氫的總量。循環上述吸氫和放氫10次後，測定儲氫量的衰減率，所述衰減率 = (第一次吸放氫儲氫量 - 第十次吸放氫儲氫量) / 第一次吸放氫儲氫量 × 100%。

儲氫合金實例57-67和C20-C24

【0317】按照合金成分稱取金屬共計約1000g，置於電弧熔煉爐的水冷坩堝中，在氫氣氣氛下熔煉得到合金，具體製備過程：高純Ar氣氛（純度99.999%）下，進行熔煉，熔煉的溫度、壓力和時間如表3所示；在Ar氣氛下自然冷卻至室溫，然後轉移至真空退火爐中進行真空退火，背景壓力為 1×10^{-4} Pa，所述退火的溫度、時間如表3所示；自然冷卻至室溫。將得到的合金粉碎過篩，得到70-200目的金屬粉末，將粉末裝入儲氫罐中，將儲氫罐在0.1Pa真空下加熱至50-300°C保溫1-10小時對合金粉末進行活化（活化的具體溫度和時間如表3所示），得到儲氫合金57-67和C20-C24。

【0318】將1kg儲氫合金置於儲氫罐中，將20°C的含有機物氫氣（甲烷含量為0.1體積%）作為模型化合物，在壓力2MPa通入儲氫罐中，使得氫氣與儲氫合金進行反應形成含氫合金，待儲氫合金儲氫量達到理論容量的75%，停止通入含有機物氫氣，並用純度95%的氫氣進行吹掃20min，然後對儲氫罐進行加熱，保持儲氫合金在10MPa下進行持續放氫，氫氣純度採用氣相層析進行分析。氫氣純度列於表3中。循環上述吸氫和放氫10次後，測定累計儲氫量和儲

氫量衰減率，列於表3中，所述衰減率=（第一次吸放氫儲氫量-第十次吸放氫儲氫量）/第一次吸放氫儲氫量×100%。累計儲氫量是指十次吸氫量的總和。

【0319】本發明提供的儲氫合金具有良好的抗有機物污染性能，在氫氣中含有有機物的情況下具有較好的吸氫效率，並且具有較高的儲氫量，可以獲得高壓高純度氫氣。

AB₅型儲氫合金實例68：

【0320】 $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ ，其中 $Mm=La_{0.61}Ce_{0.16}Pr_{0.04}Nd_{0.19}$

【0321】按照合金成分稱取金屬共計約100 g，置於電弧熔煉爐的水冷坩堝中，在氫氣氣氛下熔煉得到合金，製備條件：高純Ar氣氛（純度99.999%），壓力0.9-1.0 atm，電流80-200 A，電壓40 V，熔煉時間10-60分鐘，在Ar氣氛下自然冷卻至室溫。轉移到高真空退火爐中進行真空退火，背景壓力 1×10^{-4} Pa，退火溫度800-950°C，退火時間24-168 h，自然冷卻至室溫。將合金粉碎過篩，得到70-200目的金屬粉末，將粉末裝入儲氫罐中，將儲氫罐在0.1Pa真空下加熱至200-400°C保溫1-4小時對合金粉末進行活化。

【0322】通過下述測試方法，說明實施例1的催化劑和AB₅型儲氫合金實例68的有機液體儲氫原料脫氫反應，分離經純化和增壓的效果。

【0323】原料油為甲基環己烷，甲基環己烷脫氫反應在固定床微反上進行評價，評價條件為：反應溫度350°C，壓力1MPa，補充氫氣流速150mL/minH₂（標準狀況），甲基環己烷進料2mL/min，催化劑裝填量20克，具體參數和結果如下所示。

【0324】脫氫反應產物經過冷卻以後在放置於20°C鹽水中的分離罐中分離，控制冷卻的溫度為20°C，收集液體產物，氣體產物引入儲氫合金儲罐進行

氫氣的吸收。儲氫合金吸附量達到設定值以後，用純度為99%的氫氣在吸氫溫度下吹掃儲氫合金儲罐30分鐘，然後加熱儲氫合金釋放氫氣。

【0325】 其中，轉化率=反應的甲基環己烷/總的甲基環己烷進料

【0326】 反應產物用層析進行分析，用第10分鐘產物組成資料計算轉化率。

【0327】 脫氫反應溫度：350°C

【0328】 脫氫反應壓力：1MPa

【0329】 有機液體脫氫轉化率：98.50%

【0330】 吸氫溫度：20°C

【0331】 吸氫氫分壓：0.2MPa

【0332】 放氫溫度：200°C

【0333】 放氫氫分壓：35MPa

【0334】 氫氣純度：99.99%

【0335】 儲氫量（200ml）：14.1g。

表1 載體的製備條件，載體組成以及載體性質

載體 實施例	載體 命名	改性載體組 成， 重量%			流化 時間 /小 時	水解 時間 /小 時	比表 面積 /cm ² /g	孔體 積 mL/g	η	θ	Ti 2P _{3/2} 軌道電 子結合能 458.8eV處偏 移，eV	Ti 2P _{1/2} 軌道電 子結合能 464.5eV處偏 移，eV
		Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂								
		1	1	97.02								
2	2	94.23	5.77		2	8	170	0.48	0	16.6	0.63	0.82
3	3	92.11	7.89		3	10	168	0.46	0	12.0	0.63	0.82
4	4	90.03	9.97		4	16	165	0.45	0	9.3	0.62	0.81
5	5	88.22	11.78		5	18	164	0.45	0	7.8	0.62	0.81
6	6	86.47	13.53		6	20	162	0.43	0	6.8	0.62	0.81
7	7	84.8	15.2		7	25	161	0.43	0	6.0	0.61	0.80
8	8	83.3	16.7		8	30	160	0.42	0	5.4	0.61	0.80
9	9	95.79	2.86	1.35	1	8	172	0.47	0	34.3	0.63	0.82
10	10	89.27	7.25	3.48	3	16	167	0.45	0	12.8	0.62	0.82
11	11	83.18	11.59	5.23	5	30	160	0.42	0	7.8	0.61	0.81
對照例1	C1	100					176	0.48				
對照例2	C2	97.08	2.92				172	0.43	0.4	1.6	0	0
對照例3	C3	90.12	9.88				163	0.42	0.5	1.5	0	0
對照例4	C4	86.55	13.45				150	0.4	0.5	2.4	0.41	0.52
對照例5	C5	86.58	13.42				150	0.4	0.5	2.6	0.41	0.53
對照例6	C6	95.75	2.88	1.37			169	0.43	0.4	1.4	0	0
對照例7	C7	83.24	11.51	5.25			151	0.39	0.5	1.1	0	0

註：載體組成為XRF測量的數值歸一後的結果。

表2

實施 例	載體		氯鉑 酸	硝酸 鎳	其它金屬		甲基環 己烷 轉化率	選擇性	收 率	氫氣生 成 速率 [a]mL/h	微反測試 條件 ^[b]
	命 名	重量 (wt%)	重量 (wt%)	重量 (wt%)	名稱	重量 (wt%)					
1	1	99.2	0.8				76.90%	98.40%	0.76	48.06	350, 150, 2
2	1	99.4	0.6				70.20%	98.60%	0.69	43.98	350, 150, 2
3	1	99.4	0.6				74.10%	98.70%	0.73	46.4	350, 150, 2
4	1	96.5	0.5	1	硝酸銅	2	73.20%	97.90%	0.72	56.94	350, 150, 2.5
5	1	98.5	0.5	1			72.10%	97.30%	0.70	55.95	350, 150, 2.5
6	1	98.5	0.5	1			73.20%	97.40%	0.71	56.72	350, 150, 2.5
7	1	99.5	0.5				62.80%	98.40%	0.62	49.03	350, 150, 2.5
8	1	90	10				76.90%	99.00%	0.76	96.53	350, 300, 4
9	1	98	2				72.80%	98.80%	0.72	91.27	350, 300, 4
10	1	88		10	氯化錫	2	95.60%	91.80%	0.88	28.49	400, 150, 1.0
11	1	88		10	氯化錫	2	96.00%	92.10%	0.88	28.72	400, 150, 1.0
12	1	90		10			93.50%	90.50%	0.85	27.57	400, 150, 1.0
13	2	98.9			氯化鈮	0.6	70.80%	95.60%	0.68	43.44	350, 150, 2
					氯鉍酸	0.5					
14	2	99.2	0.6		三氯化銻	0.2	76.10%	98.50%	0.75	47.62	350, 150, 2
15	2	91.7	0.3	8			68.40%	93.60%	0.64	51.5	350, 150, 2.5
16	2	75		10	硝酸鐵	9	95.80%	82.40%	0.79	26.65	400, 150, 1.0
					磷酸鉍	6					

實施 例	載體		氯鉑 酸	硝酸 鎳	其它金屬		甲基環 己烷 轉化率	選擇性	收 率	氫氣生 成 速率 [a]mL/h	微反測試 條件 ^[b]
	命 名	重量 (wt%)	重量 (wt%)	重量 (wt%)	名稱	重量 (wt%)					
17	3	99.2	0.6		氯化鈮	0.2	76.50%	98.60%	0.75	47.88	350, 150, 2
18	3	99.2	0.6		氯化鈮	0.2	76.50%	98.60%	0.75	47.88	350, 150, 2
19	3	84.9	0.1	15			63.50%	90.40%	0.57	46.64	350, 150, 2.5
20	3	89		8	氯化錫	1	95.40%	91.20%	0.87	28.27	400, 150, 1.0
					硝酸鋅	2					
21	4	98.9	0.6		氯鉍酸	0.5	77.00%	95.80%	0.74	47.25	350, 150, 2
22	4	87		9	硝酸鐵	4	95.20%	87.80%	0.84	27.59	400, 150, 1.0
23	5	96.4	0.6		氯化錫	3	76.20%	97.20%	0.74	47.28	350, 150, 2
24	5	96.5	0.5		氯化錫	3	68.20%	97.20%	0.66	52.81	350, 150, 2.5
25	5	85		10	硝酸銀	5	95.00%	90.20%	0.86	27.92	400, 150, 1.0
26	6	94.4	0.6	5	硝酸鎳		76.50%	96.30%	0.74	47.1	350, 150, 2
27	6	99.2	0.8				76.60%	98.20%	0.75	47.81	350, 150, 2
28	6	88.7	0.3	8	氯化錫	3	70.80%	94.20%	0.67	53.58	350, 150, 2.5
29	6	87		8	硝酸鋅	3	95.90%	92.10%	0.88	28.6	400, 150, 1.0
					硝酸銅	2					
30	7	86		8	硝酸鋅	3	95.80%	89.80%	0.86	28.17	400, 150, 1.0
					硝酸鐵	3					
31	9	94.4	0.6		硝酸錳	5	76.60%	95.10%	0.73	46.81	350, 150, 2
32	9	99.2	0.8				76.50%	98.10%	0.75	47.71	350, 150, 2

實施 例	載體		氯鉑 酸	硝酸 鎳	其它金屬		甲基環 己烷 轉化率	選擇性	收 率	氫氣生 成 速率 [a]mL/h	微反測試 條件 ^[b]
	命 名	重量 (wt%)	重量 (wt%)	重量 (wt%)	名稱	重量 (wt%)					
33	9	94.5	0.5		硝酸錳	5	62.60%	93.70%	0.59	46.99	350, 150, 2.5
34	9	88		10	硝酸鋅	2	95.10%	90.50%	0.86	28.07	400, 150, 1.0
35	10	93.4	0.6		硝酸銅	6	76.70%	96.50%	0.74	47.33	350, 150, 2
36	10	99.2	0.8				76.70%	98.50%	0.76	47.96	350, 150, 2
37	10	93.5	0.5		硝酸銅	6	64.80%	96.50%	0.63	49.9	350, 150, 2.5
38	10	92		6	硝酸銅	2	94.50%	90.60%	0.86	27.95	400, 150, 1.0
39	11	79.9	0.1	15	硝酸錳	5	66.90%	92.30%	0.62	49.79	350, 150, 2.5
對照 例1	C1	99.2	0.6		三氯化銻	0.2	66.00%	98.00%	0.65	41.32	350, 150, 2
對照 例2	C1	99.5	0.5				58.50%	98.10%	0.57	45.51	350, 150, 2.5
對照 例3	C1	88		10	氯化錫	2	80.10%	91.10%	0.73	23.72	400, 150, 1.0
對照 例4	C2	99.2	0.8				67.00%	97.80%	0.66	41.7	350, 150, 2
對照 例5	C2	96.5	0.5	1	硝酸銅	2	61.80%	96.70%	0.60	47.63	350, 150, 2.5
對照 例6	C2	98.5	0.5	1			59.50%	97.60%	0.58	46.17	350, 150, 2.5

實施 例	載體		氯鉑 酸	硝酸 鎳	其它金屬		甲基環 己烷 轉化率	選擇性	收 率	氫氣生 成 速率 [a]mL/h	微反測試 條件 ^[b]
	命 名	重量 (wt%)	重量 (wt%)	重量 (wt%)	名稱	重量 (wt%)					
對照 例7	C2	88		10	氯化錫	2	83.20%	91.70%	0.76	24.79	400, 150, 1.0
對照 例8	C3	98.9	0.6		氯銻酸	0.5	62.60%	95.00%	0.59	38.23	350, 150, 2
對照 例9	C3	87		9	硝酸鐵	4	86.20%	87.20%	0.75	24.8	400, 150, 1.0
對照 例10	C4	94.4	0.6	5	硝酸鎳		64.50%	91.80%	0.59	38.51	350, 150, 2
對照 例11	C4	99.2	0.8				64.50%	96.80%	0.62	39.86	350, 150, 2
對照 例12	C5	99.2	0.8				65.80%	97.30%	0.64	40.81	350, 150, 2
對照 例13	C5	88.7	0.3	8	氯化錫	3	54.80%	90.20%	0.49	40.14	350, 150, 2.5
對照 例14	C5	87		8	硝酸鋅	3	90.80%	91.90%	0.83	27.04	400, 150, 1.0
					硝酸銅	2					
對照 例15	C6	94.4	0.6		硝酸錳	5	60.30%	93.80%	0.57	36.55	350, 150, 2

實施 例	載體		氯鉑 酸	硝酸 鎳	其它金屬		甲基環 己烷 轉化率	選擇性	收 率	氫氣生 成 速率 [a]mL/h	微反測試 條件 ^[b]
	命 名	重量 (wt%)	重量 (wt%)	重量 (wt%)	名稱	重量 (wt%)					
對照 例16	C6	94.5	0.5		硝酸錳	5	57.30%	93.80%	0.54	43.25	350, 150, 2.5
對照 例17	C6	88		10	硝酸鋅	2	75.60%	91.80%	0.69	22.52	400, 150, 1.0

註[a]：以上表格中氫氣生成速率中不包括進料中補充的氫氣。

註[b]：微反測試條件：溫度°C，補充氫氣流速(mL/minH₂)，甲基環己烷進料量(mL/min)

表3

儲 氫 合 金 實 例	熔 煉 溫 度, °C	熔 煉 時 間, h	熔 煉 壓 力, bar	退 火 溫 度, °C	退 火 時 間, h	活 化 溫 度, °C	活 化 時 間, h	儲氫合金運算式	累 計 儲 氫 量, g	氫 氣 純 度, %	衰 減 率, %
1	1800	1		800	24			$(\text{Ti}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.95}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_{0.05}$	581.28	≥99.95	1.27
2	1850	0.8		920	60			$(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.05})_{0.1}$	582.29	≥99.95	0.92
3	1950	0.7		850	90			$(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3})_{0.1}$	582.46	≥99.95	0.87
4	2040	0.5		900	115			$(\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.93}(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.1})_{0.07}$	582.63	≥99.95	0.81
5	2100	0.3		840	134			$(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.35}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.05})_{0.95}(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1})_{0.05}$	581.54	≥99.95	1.18
6	2200	0.2		950	168			$(\text{Ti}_{0.88}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.02})_{0.95}(\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.1})_{0.05}$	583.31	≥99.95	0.58
7	1800	1		800	24			$(\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2})_{0.95}(\text{Fe}_1)_{0.05}$	580.61	≥99.95	1.5
8	1850	0.8		920	60			$(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.95})_{0.1}$	581.45	≥99.95	1.21
9	1950	0.7		850	90			$(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Mn}_1)_{0.1}$	581.77	≥99.95	1.1
10	2040	0.5		900	115			$(\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.93}(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1})_{0.07}$	581.87	≥99.95	1.07
11	2100	0.3		840	134			$(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Zr}_{0.2})_{0.95}(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1})_{0.05}$	580.94	≥99.95	1.39
12	2200	0.2		950	168			$(\text{Ti}_{0.88}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.02})_{0.95}(\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1})_{0.05}$	582.8	≥99.95	0.75
13	1950	0.7		850	90			$(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Y}_{0.2})_{0.8}(\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3})_{0.2}$	579.02	≥99.95	2.04
C1	1800	1		800	24			$(\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2})_{0.95}(\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.45})_{0.05}$	564.28	99.68	7
C2	1850	0.8		920	60			$(\text{Nb}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.9}(\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.05})_{0.1}$	557.85	99.74	9.14
C3	2040	0.5		900	115			$(\text{V}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2})_{0.93}(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1})_{0.07}$	566.88	99.79	6.13

儲 氫 合 金 實 例	熔煉 溫 度, °C	熔 煉 時 間, h	熔 煉 壓 力, bar	退 火 溫 度, °C	退 火 時 間, h	活 化 溫 度, °C	活 化 時 間, h	儲氫合金運算式	累計 儲氫 量, g	氫氣 純度, %	衰 減 率, %
C4	2100	0.3		840	134			$(\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Zr}_{0.2})_{0.95}(\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.45})_{0.05}$	568.27	99.86	5.67
14	2200	1		950	24			$\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.93}\text{Zr}_{0.15}\text{Y}_{0.01}\text{VMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$	134.27	≥99.97	1.07
15	1870	0.9		930	65			$\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.18}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.02}\text{V}_{0.23}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.09}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}$	134.65	≥99.97	0.52
16	2000	0.7		900	90			$\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}$	134.59	≥99.97	0.6
17	2050	0.6		880	120			$\text{Ca}_{0.01}\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}$	134.3	≥99.97	1.03
18	2130	0.4		85	142			$\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Cr}_{1.4}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}$	134.67	≥99.97	0.49
19	2200	0.2		800	168			$\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.25}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.79}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}$	134.61	≥99.97	0.58
20	2200	1		950	24			$\text{Ti}_{0.64}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.01}\text{VMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$	134.24	≥99.97	1.12
21	1870	0.9		930	65			$\text{Ti}_{0.55}\text{Zr}_{0.48}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.02}\text{V}_{0.33}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.09}\text{Ni}_{0.1}$	134.57	≥99.97	0.64
22	2000	0.7		900	90			$\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}$	134.44	≥99.97	0.83
23	2050	0.6		880	120			$\text{Ca}_{0.01}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}$	134.15	≥99.97	1.25
24	2130	0.4		85	142			$\text{TiZr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Cr}_{1.4}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}$	134.47	≥99.97	0.78
25	2200	0.2		800	168			$\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.79}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.2}$	134.43	≥99.97	0.84
26	2200	1		950	24			$\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.63}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.01}\text{VMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$	133.97	≥99.97	1.52
C5	2200	1		950	24			$\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.45}\text{VMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$	130.77	99.72	6.21
C6	1870	0.9		930	65			$\text{Ti}_{1.03}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.02}\text{V}_{0.23}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.09}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}$	131.83	99.85	4.67
C7	2000	0.7		900	90			$\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}$	131.3	99.79	5.44

儲氫合金實例	熔煉溫度, °C	熔煉時間, h	熔煉壓力, bar	退火溫度, °C	退火時間, h	活化溫度, °C	活化時間, h	儲氫合金運算式	累計儲氫量, g	氫氣純度, %	衰減率, %
C8	2050	0.6		880	120			$\text{Ca}_{0.01}\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{1.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Cu}_{0.2}$	130.94	99.74	5.96
C9	2130	0.4		85	142			$\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.3}\text{Cr}_{1.4}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}$	132.71	99.89	3.38
C10	2200	0.2		800	168			$\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.25}\text{Y}_{0.05}\text{Mn}_{1.89}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}$	132.12	99.86	4.25
27	1850	0.8		800	98			$\text{TiY}_{0.01}\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}$	139.22	≥99.97	0.4
28	1950	1		750	180			$\text{TiY}_{0.02}\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}$	139.17	≥99.97	0.47
29	1830	0.5		980	80			$\text{Ti}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{V}_{0.05}\text{Cr}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}$	139.31	≥99.97	0.27
30	2200	1.5		840	240			$\text{Ti}_{0.9}\text{Y}_{0.04}\text{V}_{0.05}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$	139.4	≥99.97	0.04
31	2040	2		780	120			$\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.04}\text{V}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.1}$	139.44	≥99.97	0.09
32	1850	1.5		980	80			$\text{Ti}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.21}\text{Cu}_{0.05}$	139.01	≥99.97	0.7
33	1950	2		750	180			$\text{Ti}_{1.02}\text{Y}_{0.03}\text{V}_{0.05}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}$	139.24	≥99.97	0.38
34	1850	0.8		800	98			$\text{TiY}_{0.01}\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}$	139.06	≥99.97	0.63
35	1950	1		750	180			$\text{TiY}_{0.02}\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$	138.99	≥99.97	0.73
36	1830	0.5		980	80			$\text{Ti}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{V}_{0.05}\text{Cr}_{0.03}\text{Fe}_{0.9}$	139.2	≥99.97	0.43
37	2200	1.5		840	240			$\text{Ti}_{0.9}\text{Y}_{0.04}\text{V}_{0.15}\text{Fe}_{0.9}$	139.44	≥99.97	0.09
38	2040	2		780	120			$\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.04}\text{V}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}$	139.36	≥99.97	0.21
39	1850	1.5		980	80			$\text{Ti}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{V}_{0.26}\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.05}$	138.75	≥99.97	1.07
40	1950	2		750	180			$\text{Ti}_{1.02}\text{Y}_{0.03}\text{V}_{0.05}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$	139	≥99.97	0.72

儲氫合金實例	熔煉溫度, °C	熔煉時間, h	熔煉壓力, bar	退火溫度, °C	退火時間, h	活化溫度, °C	活化時間, h	儲氫合金運算式	累計儲氫量, g	氫氣純度, %	衰減率, %
C11	1850	0.8		800	98			$TiV_{0.1}Fe_{0.7}Mn_{0.1}Ni_{0.1}$	135.31	99.63	5.96
C12	1950	1		750	180			$TiY_{0.02}Fe_{0.9}Mn_{0.1}$	134.88	99.54	6.55
C13	1830	0.5		980	80			$TiV_{0.05}Cr_{0.03}Fe_{0.5}Mn_{0.4}$	135.55	99.75	5.61
C14	2200	1.5		840	240			$Ti_{0.9}Y_{0.04}Fe_{0.95}Mn_{0.1}$	136.95	99.89	3.63
41	1850	0.8	0.6	650	48			$Mg_{1.8}Y_{0.1}Cr_{0.05}Ni_1$	267.34	≥99.99	1.96
42	1950	1	0.9	650	48			$Mg_{1.5}Ti_{0.5}Y_{0.05}Cr_{0.1}Ni_1$	268.43	≥99.99	1.16
43	1830	0.5	0.8	650	48			$Mg_2Y_{0.1}Cr_{0.05}Ni_{0.6}Cu_{0.4}$	268.79	≥99.99	0.9
44	2200	1.5	1	650	48			$Mg_{1.92}Y_{0.08}Cr_{0.2}Ni_{0.75}Fe_{0.05}$	269.03	≥99.99	0.72
45	2040	2	0.7	650	48			$Mg_{1.9}Y_{0.1}Cr_{0.1}Fe_{0.1}Ni_{0.7}Cu_{0.1}$	269.24	≥99.99	0.57
46	1850	1.5	0.9	650	48			$Mg_{1.9}Y_{0.1}Cr_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.2}$	269.42	≥99.99	0.43
47	1950	2	0.7	650	48			$Mg_{1.8}Y_{0.1}La_{0.1}Cr_{0.05}Ni_{0.9}Co_{0.1}$	269.45	≥99.99	0.4
48	2040	0.8	1	650	48			$Mg_{1.7}Ti_{0.2}Y_{0.1}Cr_{0.05}Ni_{0.7}Co_{0.3}$	268.91	≥99.99	0.81
49	1850	0.8	0.6	650	48			$Mg_{1.8}Y_{0.1}Ni_1$	266.62	≥99.99	2.49
50	1950	1	0.9	650	48			$Mg_{1.5}Ti_{0.5}Y_{0.05}Ni_{1.1}$	267.82	≥99.99	1.61
51	1830	0.5	0.8	650	48			$Mg_2Y_{0.1}Ni_{0.6}Cu_{0.4}$	268.18	≥99.99	1.34
52	2200	1.5	1	650	48			$Mg_{1.92}Y_{0.08}Ni_{0.95}Fe_{0.05}$	268.49	≥99.99	1.12
53	2040	2	0.7	650	48			$Mg_{1.9}Y_{0.1}Fe_{0.1}Ni_{0.8}Cu_{0.1}$	268.73	≥99.99	0.94

儲氫合金實例	熔煉溫度, °C	熔煉時間, h	熔煉壓力, bar	退火溫度, °C	退火時間, h	活化溫度, °C	活化時間, h	儲氫合金運算式	累計儲氫量, g	氫氣純度, %	衰減率, %
54	1850	1.5	0.9	650	48			$Mg_{1.9}Y_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.2}$	268.93	≥99.99	0.79
55	1950	2	0.7	650	48			$Mg_{1.8}Y_{0.1}La_{0.1}Ni_{0.9}Co_{0.1}$	269.02	≥99.99	0.73
56	2040	0.8	1	650	48			$Mg_{1.7}Ti_{0.2}Y_{0.1}Ni_{0.7}Co_{0.32}$	268.63	≥99.99	1.01
C15	1850	0.8	0.6	650	48			$Mg_{1.9}Ni_1$	258.4	99.43	8.48
C16	1950	1	0.9	650	48			$Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni_{1.1}$	259.9	99.55	7.39
C17	1830	0.5	0.8	650	48			$Mg_{2.1}Ni_{0.6}Cu_{0.4}$	260.67	99.63	6.84
C18	2200	1.5	1	650	48			$Mg_2Ni_{0.95}Fe_{0.05}$	262.71	99.68	5.36
C19	2040	2	0.7	650	48			$Mg_2Fe_{0.1}Ni_{0.8}Cu_{0.1}$	263.89	99.76	4.5
57	1850	0.8	0.6	800	98	80	7	$La_{0.5}Ce_{0.32}Nd_{0.15}Pr_{0.02}Y_{0.01}Ni_{4.4}Fe_{0.55}Al_{0.05}$	104.75	≥99.97	0.48
58	1950	1	0.9	750	180	100	6	$La_{0.8}Ce_{0.15}Y_{0.05}Ni_4Mn_{0.5}Al_{0.5}$	104.9	≥99.97	0.2
59	1830	0.5	0.8	980	80	95	5	$La_{0.45}Ce_{0.4}Nd_{0.1}Pr_{0.03}Y_{0.02}Ni_4Co_{0.8}Al_{0.2}$	104.86	≥99.97	0.27
60	2200	1.5	1	840	240	240	8	$La_{0.75}Ce_{0.15}Nd_{0.05}Pr_{0.02}Y_{0.03}Ni_{4.7}Al_{0.1}Fe_{0.2}$	104.98	≥99.97	0.04
61	2040	2	0.7	780	120	180	4	$La_{0.8}Ce_{0.15}Nd_{0.03}Y_{0.02}Ni_{4.5}Co_{0.3}Mn_{0.1}Al_{0.1}$	104.95	≥99.97	0.09
62	1850	0.8	0.6	800	98	80	7	$La_{0.5}Ce_{0.32}Nd_{0.15}Pr_{0.02}Y_{0.01}Ni_{4.4}Fe_{0.6}$	104.63	≥99.97	0.7
63	1950	1	0.9	750	180	100	6	$La_{0.8}Ce_{0.15}Y_{0.05}Ni_{4.5}Mn_{0.5}$	104.8	≥99.97	0.38
64	1830	0.5	0.8	980	80	95	5	$La_{0.45}Ce_{0.4}Nd_{0.1}Pr_{0.03}Y_{0.02}Ni_{4.2}Co_{0.8}$	104.76	≥99.97	0.45
65	2200	1.5	1	840	240	240	8	$La_{0.75}Ce_{0.15}Nd_{0.05}Pr_{0.02}Y_{0.03}Ni_{4.8}Fe_{0.2}$	104.95	≥99.97	0.09

儲 氫 合 金 實 例	熔煉 溫 度, °C	熔 煉 時 間, h	熔 煉 壓 力, bar	退 火 溫 度, °C	退 火 時 間, h	活 化 溫 度, °C	活 化 時 間, h	儲氫合金運算式	累計 儲氫 量, g	氫氣 純度, %	衰 減 率, %
66	2040	2	0.7	780	120	180	4	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.15}\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{0.02}\text{Ni}_{4.5}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}$	104.86	≥99.97	0.27
67	1850	0.8	0.6	800	98	80	7	$\text{La}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{Ni}_4\text{Co}_1$	104.39	≥99.97	1.16
C20	1850	0.8	0.6	800	98	80	7	$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.32}\text{Nd}_{0.15}\text{Pr}_{0.03}\text{Ni}_{4.4}\text{Fe}_{0.6}$	101.39	99.76	6.8
C21	1950	1	0.9	750	180	100	6	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$	102.07	99.83	5.53
C22	1830	0.5	0.8	980	80	95	5	$\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{Ni}_{4.2}\text{Co}_{0.8}$	101.89	99.56	5.87
C23	2200	1.5	1	840	240	240	8	$\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{Ni}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}$	102.62	99.85	4.5
C24	2040	2	0.7	780	120	180	4	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.15}\text{Nd}_{0.05}\text{Ni}_{4.5}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}$	102.12	99.89	5.44

【符號說明】

【0336】

- 1 有機液體儲存罐
- 2 原料泵
- 3 熱交換器
- 4 脫氫反應器
- 5 熱交換器
- 6 儲氫罐
- 7 單向閥

8 能量傳遞體系統

9 吹掃系統

10 儲氫控制系統

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於有機物脫氫催化劑的載體組合物，該載體組合物包括氧化鋁和改性金屬氧化物，所述的改性金屬氧化物為鈦氧化物和/或鋯氧化物，其中， $\eta < 0.3$ ，優選地， $\eta = 0$ ； $\theta \geq 5$ ，優選地， θ 為5-40（例如5.4-34.3）；

η =載體組合物中晶相改性金屬氧化物的重量百分含量/載體組合物中改性金屬氧化物的化學組成重量百分含量，

θ =載體組合物表面上改性金屬氧化物的重量百分含量/載體組合物中改性金屬氧化物的化學組成重量百分含量，鈦氧化物以 TiO_2 計，鋯氧化物以 ZrO_2 計。

【請求項2】 如請求項1所述的用於有機物脫氫催化劑的載體組合物，其中，相對於 TiO_2 純物相，所述的載體組合物XPS圖譜中，Ti 2P_{3/2}軌道電子結合能為458.8eV處的峰向高結合能偏移0.6-0.7eV和/或Ti 2P_{1/2}軌道電子結合能為464.5eV處的峰向高結合能方向偏移0.8-0.9eV。

【請求項3】 如前述請求項中任一項所述的用於有機物脫氫催化劑的載體組合物，其中，所述的載體組合物中氧化鋁質量份數為80-98.5%（例如83-97.5%，85-95%或90-95%），改性金屬氧化物的質量份數為1.5-20%（例如2.5-17%，5-15%，或5-10%）；

所述的改性金屬氧化物包括鈦氧化物；所述的載體組合物中，二氧化鈦的質量份數為2-20%（例如2.5-17%，5-15%或5-10%），二氧化鋯的質量份數

為0-8%（例如0-6%，0-3%或1-6%）；優選地，所述的改性金屬氧化物（例如二氧化鈦）單層分散於氧化鋁基質上；

所述的載體組合物具有 γ -氧化鋁， η -氧化鋁， ρ -氧化鋁或 χ -氧化鋁中至少一種的物相結構；

所述的載體組合物的比表面積為100-350 m²/g，所述的載體組合物的孔體積為0.3-1.3 mL/g。

【請求項4】 一種如前述請求項中任一項所述的用於有機物脫氫催化劑的載體組合物的製備方法，包括如下步驟：

（1）將氧化鋁基質與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸，得到負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質，所述的改性金屬氧化物前驅物為氧化鈦前驅物和/或氧化鋯前驅物；

（2）使負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質水解，焙燒，得到載體組合物；

所述的氧化鈦前驅物選自四氯化鈦，鈦酸(四)乙酯，鈦酸四丁酯，鈦酸(四)異丙酯，醋酸鈦的一種或者多種（優選四氯化鈦）；所述的氧化鋯前驅物選自四氯化鋯，乙醇鋯，甲醇鋯，異丙醇鋯，鋯酸四丁酯中的一種或多種（優選四氯化鋯和/或甲醇鋯）；

所述的氧化鋁基質選自 γ -氧化鋁， η -氧化鋁， ρ -氧化鋁， χ -氧化鋁，水合氧化鋁中的一種或多種；

所述的氧化鋁基質的比表面積為100-350m²/g；優選地，所述的載體組合物的比表面積與所述的氧化鋁基質的比表面積之比不低於90%；

所述的氧化鋁基質的孔體積為0.3-1.3mL/g；

所述的氣體為無水的非活性氣體（例如氮氣，氦氣，氖氣，氬氣），所述的無水的非活性氣體中的水含量不超過10ppm；優選的，所述的氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流中改性金屬氧化物前驅物的含量為0.1-3g/L（例如，0.2-2g/L），其中改性金屬氧化物前驅物含量以金屬氧化物計。

【請求項5】 如請求項4所述的載體組合物的製備方法，其中，步驟（1）中，所述的氣體的溫度為室溫至350°C（例如為室溫（室溫是指15-40°C）至300°C，或15至300°C）；

步驟（1）中接觸的壓力為0.05-5atm（例如1-3atm）（錶壓）。

【請求項6】 如前述請求項4-5中任一項所述的載體組合物的製備方法，其中，所述的氣體每分鐘的體積流量與氧化鋁基質體積的比值為3-80:1（例如，5-30:1，10-25:1）；其中氣體的體積以標準狀況下的體積計，氧化鋁基質的體積以堆積體積計。

【請求項7】 如前述請求項4-6中任一項所述的載體組合物的製備方法，其中，所述的氧化鋁基質在流化態下與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸，或是在攪拌下與所述的氣流接觸；流化態例如可以是鼓泡床，湍動床，快速床或輸送床。

【請求項8】 如前述請求項4-7中任一項所述的載體組合物的製備方法，其中，步驟（2）所述的使負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質水解，方法如下：使所述的負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質與含水蒸氣的氣體接觸；

步驟（2）所述的水解，所述的含水蒸氣的氣體與氧化鋁基質接觸的比值（標準狀態下含水蒸氣的氣體與氧化鋁基質堆積體積之比）為3-80:1（例如5-30:1，或10-25:1），所述的含水蒸氣的氣體中水蒸氣占氣體總體積的比例為0.1體積%-100體積%（例如3體積%-100體積%）；所述的含水蒸氣的氣體中水蒸汽以外的其它氣體可以是惰性氣體，氮氣或空氣；

步驟（2）所述的水解，水解時間為1小時至50小時，例如2小時至30小時。

【請求項9】 如前述請求項4-8中任一項所述的載體組合物的製備方法，其中，對於所述的焙燒來說，焙燒溫度為350°C-700°C，焙燒時間為0.5-12小時（焙燒氣氛可以為不含氧氣或含氧氣的氣氛。一種實施方式情況，所述的含氧氣的氣氛中氧氣的含量可以為3-100%體積，例如為空氣氣氛或者氧氣氣氛）。

【請求項10】 一種用於有機物脫氫製氫氣的催化劑，其特徵在於所述的催化劑含有如前述請求項1-3中任一項所述的用於有機物脫氫催化劑的載體組合物和活性組份。

【請求項11】 如請求項10所述的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑，其中活性組份是以下（1），（2）和（3）中的一種：

(1) 貴金屬組中的至少一種元素，優選地，活性組份是Pt以及任選地貴金屬組中的除Pt以外的至少一種元素；

(2) Pt和第一金屬組中的至少一種元素；

(3) Ni，第二金屬組中的至少一種元素，和任選的磷；

其中

貴金屬組是由選自Pt，Pd，Ru，Re，Rh，Ir，Os的元素構成的組；

第一金屬組是由選自Sn，V，Mo，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Ag，Ce，W，Cu，Ca的元素構成的組；

第二金屬組是由選自Zn，Sn，Cu，Fe，Ag，In，Re，Mo，Co，Ca，W的元素構成的組；

所述的催化劑中，載體的含量為70-99.9重量%；活性組份的含量為0.1-30重量%。

【請求項12】 如前述請求項10-11中任一項所述的用於有機物脫氫製氫氣的催化劑，其中活性組份是(1) 貴金屬組中的至少一種元素，所述的催化劑中，載體的含量為90-99.9重量% (例如92-99.4重量%，92-99.5重量%，95-99.4重量%，98-99.2重量%，98.5-99.5重量%)；活性組份的含量為0.1-10重量% (例如0.6-8重量%，0.5-8重量%，0.6-5重量%，0.8-2重量%或0.5-1.5重量%)；優選地，活性組份是Pt以及任選地貴金屬組中的除Pt以外的至少一種元素，其中Pt的含量為0.1-10重量% (例如0.1-2重量%，0.6-10重量%或0.6-0.8重量%)，貴金屬組中的除Pt以外的至少一種元素的含量為0-9.9重量% (例如0.1-2重量%或0.1-0.8重量%)；或者

活性組份是(2) Pt和第一金屬組中的至少一種元素；

所述的催化劑中，載體的含量為；75-99.5重量%（例如75-99.4重量%，79.9-98.5重量%），活性組份的含量為0.5-25重量%（例如0.6-25重量%，1.5-20.1重量%）；

在所述的活性組份中，以單質計的Pt的含量為0.01-10重量%（例如，0.2-8重量%，0.4-2重量%，0.3-0.6重量%，0.1-0.7重量%）；以氧化物計的第一金屬組中的至少一種元素的含量為0.5-20重量%（例如0.5-15重量%或1-10重量%）；優選地，第一金屬組中的至少一種元素為Ni或為Ni和選自第一金屬組中的除Ni以外的至少一種元素的組合，其中Pt（以單質計）與Ni（以NiO計）的質量比為（0.01:16）至（0.5:0.1）；或者

活性組份是(3) Ni，第二金屬組中的至少一種元素，和任選的磷；

在所述的催化劑中，載體的含量為70-95重量%（例如，75-93重量%，或75-90重量%），以氧化物計的活性組份的含量為5-30重量%（例如，7-25重量%）；

在所述的活性組份中，以NiO計的鎳的含量為0.5-25重量%（例如，5-25重量%，6-20重量%，或6-11重量%）；以氧化物計的第二金屬組中的至少一種元素的含量為0-15重量%（例如0-10重量%）；以P₂O₅計的磷的含量為0-15重量%。

【請求項13】 一種催化劑的製備方法，其包括如下步驟：

(1) 將氧化鋁基質與氣體攜帶的改性金屬氧化物前驅物氣流接觸，得到負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質，所述的改性金屬氧化物前驅物為氧化鈦前驅物和/或氧化鋯前驅物；

(2) 使負載改性金屬氧化物前驅物的氧化鋁基質水解，焙燒，得到載體組合物；

其中所述的催化劑的製備方法還包括如下的步驟：

(3) 用活性組份前驅物溶液浸漬所述的載體組合物，得到浸漬活性組份前驅物的載體；

(4) 浸漬活性組份前驅物的載體乾燥，焙燒；

優選地，活性組份是以下(1)，(2)和(3)中的一種：

(1) 貴金屬組中的至少一種元素，優選地，活性組份是Pt以及任選地貴金屬組中的除Pt以外的至少一種元素；

(2) Pt和第一金屬組中的至少一種元素；

(3) Ni，第二金屬組中的至少一種元素，和任選的磷；

其中

貴金屬組是由選自Pt，Pd，Ru，Re，Rh，Ir，Os的元素構成的組；

第一金屬組是由選自Sn，V，Mo，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Ag，Ce，W，Cu，Ca的元素構成的組；

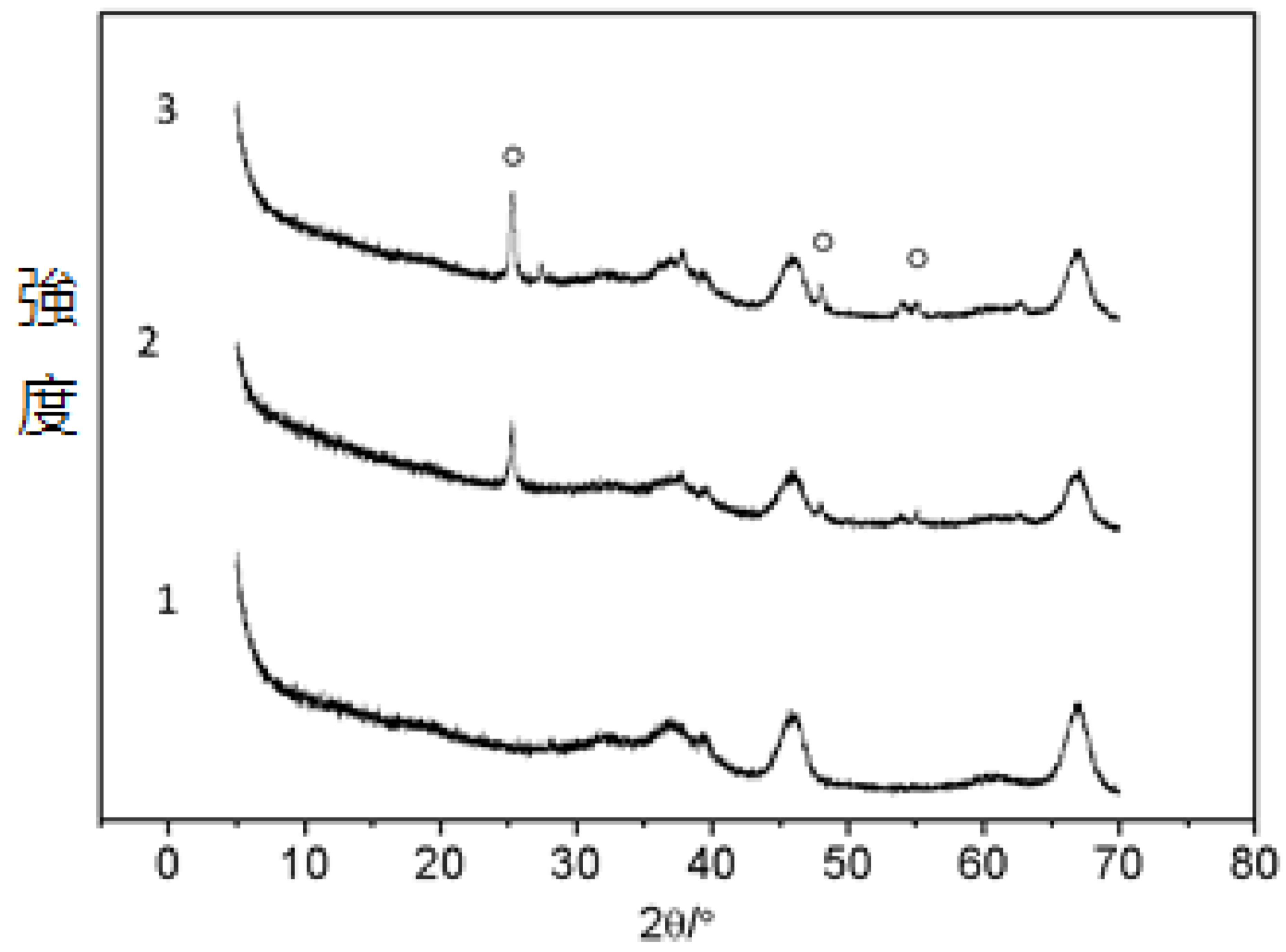
第二金屬組是由選自Zn，Sn，Cu，Fe，Ag，In，Re，Mo，Co，Ca，W的元素構成的組；

步驟(4)所述的焙燒，焙燒溫度為400-700°C，焙燒時間為0.5-12小時；

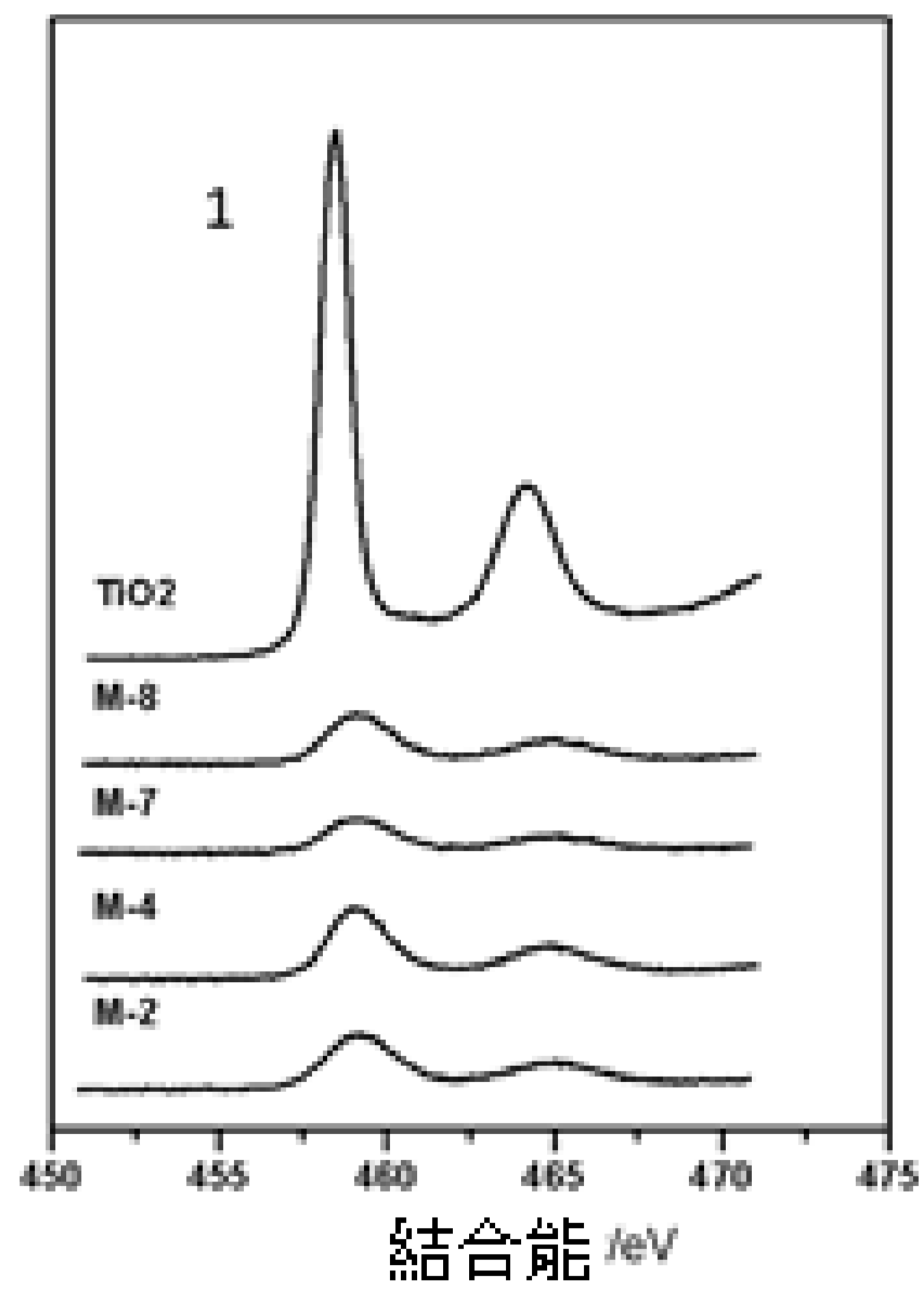
活性組份前驅物是活性組份的可溶性鹽（例如，金屬硝酸鹽，乙酸鹽，金屬氯化鹽，金屬碳酸鹽，金屬醋酸錯合物，金屬氫氧化物，金屬草酸鹽錯合物，高價金屬酸，高價金屬酸鹽，金屬藕合物，銨鹽中的一種或多種）。

【請求項14】 如請求項13所述的催化劑的製備方法，其中，將浸漬活性組份前驅物的載體於低於-40°C的環境中放置1小時至24小時；然後進行抽真空乾燥，除去載體上吸附的水，然後焙燒，得到催化劑。

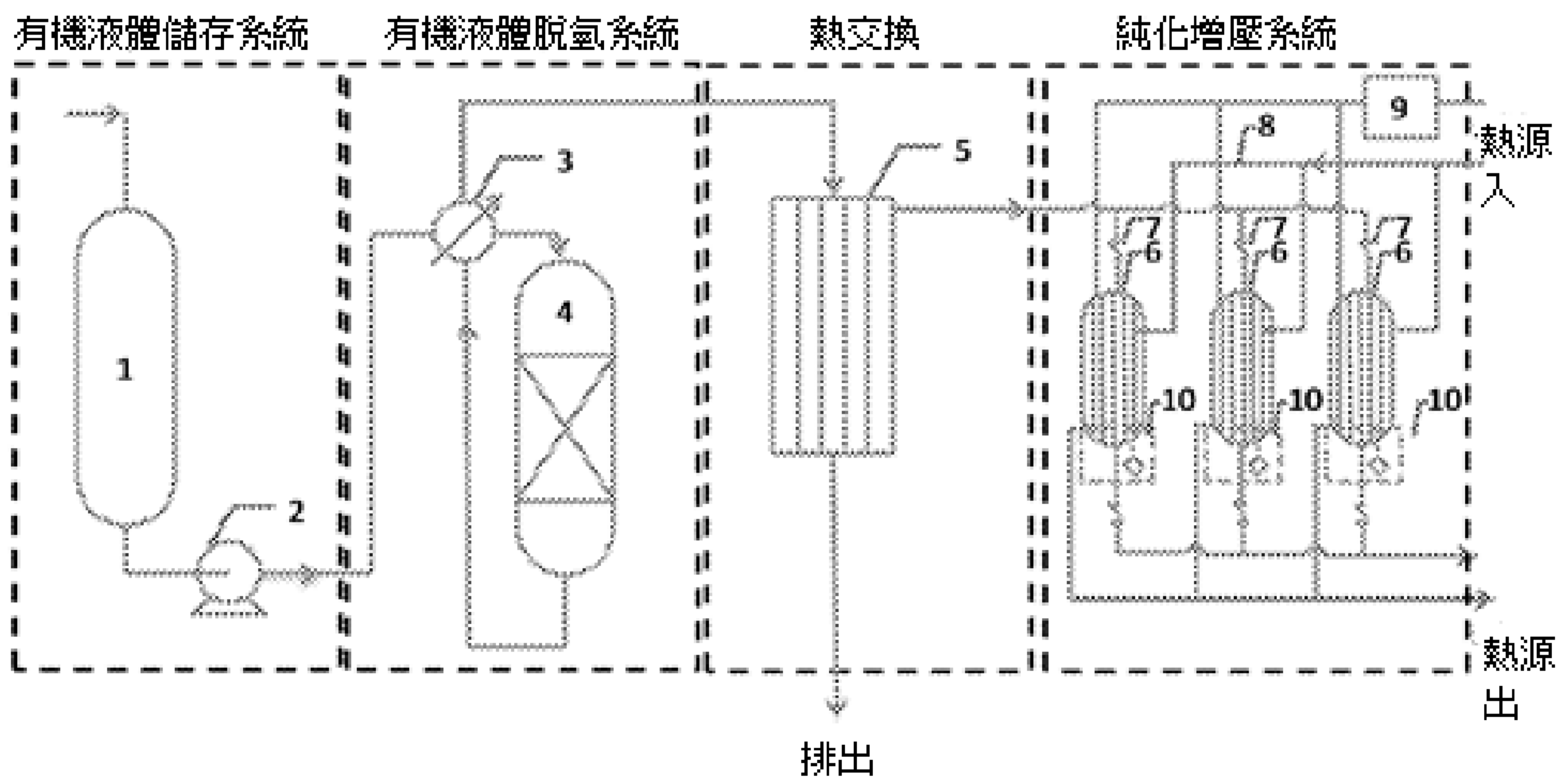
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】