

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА (обзор)

© И. А. Макарян^{1,*}, И. В. Седов^{1,2,**}

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

E-mail: * irenmak@icp.ac.ru; ** isedov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 20 августа 2021 г.

После доработки 26 августа 2021 г.

Принята к публикации 6 сентября 2021 г.

В обзоре проанализировано состояние исследований в области разработки каталитических реакторов дегидрирования жидких органических носителей водорода. Показано, что достижение высокой скорости и полноты дегидрирования и обеспечение возможности многократного использования носителя возможно при интенсификации теплообменных процессов и снижении температуры дегидрирования, что должно учитываться при выборе конструкции реактора. Рассмотрены примеры использования реакторов со стационарными, суспендированными и монолитными катализаторами, мембранных реакторов, реакторов, действующих в режиме испарения/конденсации реагентов и др., а также универсальных реакторов для гидрирования/дегидрирования жидких органических носителей водорода. Проведен сравнительный анализ преимуществ и недостатков рассмотренных типов реакторных систем.

Ключевые слова: реактор; каталитическое дегидрирование; хранение водорода; жидкие органические носители водорода

DOI: 10.31857/S0044461821080016

Введение

Успешное развитие водородной энергетики во многом зависит от разработки эффективных и безопасных технологий хранения и транспортировки больших объемов водорода.* Методы хранения водорода делятся на физические (сжатый водород, жидкий водород), физико-химические (адсорбционные,

в виде металлогидридов) и химические (в составе соединений с более высокой температурой кипения, например NH₃, метанол, уксусная кислота, полициклические углеводороды и др.) [1].

Перспективные системы запасаения водорода могут использовать принцип обратимого каталитического гидрирования/дегидрирования ненасыщенных органических соединений — жидких органических носителей водорода. Системы, использующие жидкие органические носители водорода, стали предметом научных исследований начиная с 1980-х годов [2, 3]. Работы в этой области в основном посвящены лабора-

* Hydrogen scaling up. A sustainable pathway for the global energy transition. Hydrogen Council. November 2017. // URL: <https://hydrogencouncil.com/wpcontent/uploads/2017/11/Hydrogen-scaling-up-Hydrogen-Council.pdf>

торному исследованию эффективности предлагаемых носителей водорода, катализаторов и реакционных аппаратов для проведения гидрирования и дегидрирования, а также оценке технико-экономических показателей систем коммерческой направленности, при этом опытная и демонстрационная отработка технологий хранения водорода с использованием жидких органических носителей водорода реализована лишь несколькими группами исследователей [4–8].

Проведение каталитического дегидрирования жидких органических носителей водорода осложняется, с одной стороны, эндотермичностью этой реакции и необходимостью подвода тепла для ее осуществления, а с другой — необходимостью предотвращения деградации этих носителей при высоких температурах. Оптимальным решением представляется низкотемпературное дегидрирование жидких органических носителей водорода [9], подходы к осуществлению которого могут заключаться: а) в снижении общего давления при дегидрировании (более предпочтительный подход); б) в снижении парциального давления водорода разбавлением инертным газом (основное возникающее затруднение — последующее разделение водорода и инертного газа); в) в удалении дегидрированных жидких органических носителей водорода с использованием реакционной дистилляции.

Для дегидрирования жидких органических носителей водорода могут использоваться традиционные промышленные реакторы, применяемые в крупнотоннажных процессах дегидрирования этилбензола и легких алканов (реакторы со стационарным слоем катализатора, периодического и непрерывного действия и др.); структурированные реакторы (мембранные реакторы, в том числе микроструктурированные, реакторы с монолитными катализаторами сотовой структуры), которые позволяют добиться ряда существенных преимуществ при проведении химических процессов, характеризующихся комплексными проблемами тепло- и массообмена [10], а также реакторы, работающие в режиме испарения/конденсации и ряд других.

Цель обзора — анализ возможностей интенсификации процессов дегидрирования жидких органических носителей водорода с использованием конструктивных особенностей реакторов дегидрирования и сравнение эффективности их работы.

Реакторы дегидрирования с неподвижным слоем катализатора

Конструкции реакторов с неподвижным слоем катализатора широко используются для проведения реакций дегидрирования жидких органических

носителей водорода, в том числе в составе существующих пилотных и демонстрационных установок [11]. В частности, примером эффективной работы реакторов дегидрирования такого типа может служить действующая демонстрационная пилотная установка системы SPERA Hydrogen производительностью 50 м³ (н. у.) H₂/ч японской компании Chiyoda Corporation [12, 13]. В реакторе с неподвижным слоем частично сульфидированного катализатора Pt/Al₂O₃ осуществляется дегидрирование метилциклогексана при температуре 350–400 °С и давлении <10 МПа. Процесс протекает с конверсией метилциклогексана >95%, селективностью по толуолу >99%, выходами по водороду и толуолу >95%. Демонстрационный проект выполнялся в период 2015–2020 гг. в рамках международного проекта ассоциации Advanced Hydrogen Energy chain Association for technology Development.* В настоящее время несколько демонстрационных установок SPERA Hydrogen продолжают успешно работать в разных местах дислокации.**

Над улучшением рабочих характеристик традиционных реакторов дегидрирования за счет интенсификации протекающих в них тепло- и массообменных процессов в настоящее время работают группы ученых в ведущих странах мира. Например, в каталитическом реакторе с неподвижным слоем катализатора авторы работы [14] изучали влияние микроволнового нагревания на дегидрирование декалина и тетралина, а полученные результаты сравнивали с результатами дегидрирования в реакторе с электрическим нагревом. Отмечено увеличение конверсии тетралина в системе с микроволновым нагревом реактора, что авторы объясняют возникновением большого градиента температур между поверхностью катализатора и реакционной смесью, что обеспечивает высокую скорость десорбции продуктов и способствует улучшению массопереноса в системе, приводя к увеличению скорости дегидрирования.

В трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора проведена серия экспериментов по изучению дегидрирования метилциклогексана в присутствии образцов коммерческих и синтезированных в лаборатории катализаторов [15, 16], а для нахождения оптимальных условий проведения процесса дегидрирования была разработана специальная

* The World's First Global Hydrogen Supply Chain Demonstration Project. 25 December 2020 // URL: <https://www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/>

** Japanese consortium reports successful demonstration of hydrogen supply chain system using MCH; semi-commercialization to begin. 03 February 2021 // URL: <https://www.greencarcongress.com/2021/02/20210203-mch.html>

математическая модель [17]. Авторами был также предложен прототип новой трубчатой реакторной системы с неподвижным слоем катализатора, предназначенной для использования в составе технологии запасаения водорода на борту транспортных средств [18]. Отличительной особенностью предложенной реакторной конструкции является использование дополнительных ребер в геометрии трубок, что способствует более длительному сохранению активности катализатора. Температура поступающего в такой реактор газа поддерживается на уровне 600°C , температура слоя катализатора не должна превышать 450°C , а конверсия процесса составляет не менее 90%.

Математическая модель, разработанная другими авторами с использованием Aspen HYSYS v. 9.0 [19], позволила детально изучить влияние условий проведения дегидрирования метилциклогексана в реакторе с неподвижным слоем катализатора на эффективность и селективность процесса. Модельные эксперименты проводили в присутствии шести различных катализаторов в интервале температур $300\text{--}450^{\circ}\text{C}$ и давлений $0.1\text{--}0.3$ МПа. Были определены оптимальные условия проведения гидрирования (температура 360°C , давление 0.18 МПа, отношение водород/метилциклогексан = 0.5) и выбран оптимальный катализатор ($1 \text{ Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Основным побочным продуктом процесса при высоком давлении и низкой температуре в использованном реакторе был циклогексан, тогда как при низком давлении и высокой температуре это был бензол.

Отличительной чертой систем хранения водорода, включающих жидкие органические носители, является возможность контроля динамики процесса выделения водорода за счет изменения давления в реакторе дегидрирования. Изменение температуры в трубчатом реакторе, напротив, медленно влияет на этот параметр, что было установлено при изучении динамики выделения водорода из пергидродибензилтолуола в традиционном трубчатом реакторе [20]. Известно, что эндотермическая реакция дегидрирования протекает при температурах выше 250°C . Так как реактор дегидрирования обладает большой тепловой инерцией, то процедура вывода холодного реактора на рабочий режим может занимать несколько часов. Однако эту процедуру можно регулировать за счет изменения температуры и скорости подачи потоков. Так, авторы указанной работы установили, что можно почти мгновенно повысить мощность процесса от 2.32 до 2.70 кВт за счет изменения давления в модуле очистки объемом 19 дм^3 от 0.15 до 0.11 МПа за счет регулировки скорости подачи жидкого органического носителя в реактор дегидрирования.

Кинетика дегидрирования N-этилкарбазола исследована в трубчатом реакторе, смонтированном в различных положениях (вертикальном и горизонтальном) и имеющем соответственно разнонаправленную подачу реакционных потоков [21]. Методами математического моделирования показано, что вертикальная ориентация реактора способствует противотоку жидкого органического носителя и выделяемого водорода, поэтому катализатор работает более эффективно и стабильно, а теплопередача осуществляется значительно лучше, чем при горизонтальном расположении реактора. Разработанная модель позволила рассчитать равновесную степень дегидрирования N-этилкарбазола в зависимости от давления и температуры в реакторе.

С целью оптимизации каталитического дегидрирования носителей водорода изучено влияние массопереноса (диффузии в порах нанесенных катализаторов) на основные параметры процесса [22]. Все эксперименты с дегидрированием пергидро-N-этилкарбазола осуществлялись в непрерывном режиме в вертикальном трубчатом реакторе длиной 7 см и внутренним диаметром 0.8 см. Диффузия в порах изучалась у структурированных катализаторов $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ типа ядро-оболочка, которые были получены нанесением слоя платины на активную пористую оболочку $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ определенной толщины, в свою очередь нанесенную на инертную непористую основу из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом толщина активных слоев была различной и находилась в интервале $24\text{--}88$ мм. Обнаружено, что даже при очень тонких (24 мм) каталитических слоях кинетический режим реакции ограничивается температурой 235°C и не зависит от геометрических характеристик реактора.

Реакторы с суспензированным катализатором

Суспензионные каталитические реакторы с перемешиванием реакционной среды очень распространены и весьма эффективны при реализации процессов гидрирования [23, 24]. Однако анализ литературных данных свидетельствует о том, что их применение в масштабных промышленных процессах дегидрирования органических соединений пока ограничено.

Жидкофазное каталитическое дегидрирование в суспензионных реакторах в промышленных масштабах было реализовано при дегидрировании вторичных спиртов (изопропанола и 2-бутанола) в соответствующие кетоны Французским институтом нефти (IFP) [25]. В процессе IFP каталитическое дегидрирование протекает в жидкой фазе при температуре 150°C и атмосферном давлении в присутствии никеля

Реня в качестве катализатора, который суспендирован в высококипящем растворителе с помощью механической мешалки или термосифона. Подвод тепла, требуемого для компенсации эндотермического эффекта дегидрирования, обеспечивался внешним обогревом реактора и подогревом реагентов.

Возможность проведения жидкофазного дегидрирования метанола, являющегося потенциальным жидким органическим носителем водорода, в присутствии меди Реня в суспензии 1,2,3,3-тетрагидрохинолина при давлениях до 2.75 МПа и температурах 300–355°C исследована в работе [26]. Основным продуктом был метилформиат, предположительно образованный за счет димеризации формальдегида. При температурах дегидрирования выше 325°C наблюдалась дезактивация катализатора.

Сообщается о проведении сравнительного дегидрирования муравьиной кислоты (предлагаемой в качестве жидкого органического носителя водорода) с получением молекулярного водорода в присутствии катализаторов на основе углеродных материалов, допированных кобальтом и азотом Co@NC [27]. Дегидрирование муравьиной кислоты было протестировано как в жидкофазных, так и в газофазных условиях и показано, что активность катализатора в газовой фазе существенно выше, чем в жидкой, что связано с эффектами сольватирования.

Мембранные реакторы дегидрирования

Мембранные каталитические реакционные системы, в том числе микроструктурированные, в которых используются монолитные (металлические) и пористые неорганические (керамика, углерод, стекло) мембраны, обеспечивают ряд важных преимуществ при проведении процессов дегидрирования. Водородселективные мембраны позволяют получать водород высокой чистоты, устраняя необходимость в дополнительных стадиях его очистки, в том числе очистки от примесей, образующихся в результате деградации носителя водорода в рабочих циклах.

Дегидрирование метилциклогексана в мембранных каталитических реакторах изучено в работе [28]. Были смоделированы условия радиального и осевого распределения скоростей реакционных потоков, температуры реакции и концентрации реагентов и катализатора. На созданных моделях исследовано влияние пористости каталитического слоя на выход водорода, а также учитывалось влияние конструктивных особенностей реактора дегидрирования, скорости подачи метилциклогексана, массы катализатора и давления на проницаемость водородселективной

мембраны. Теоретическая оптимизация процесса дегидрирования показала возможность увеличения скорости выделения водорода в мембранном реакторе в 5 раз по сравнению с традиционным реактором дегидрирования такого же объема.

Для описания поршневого режима движения потоков в изотермических условиях дегидрирования циклогексана в палладиевом мембранном реакторе разработана математическая модель, учитывающая концентрацию, температуру и распределение скоростей тепломассообменных потоков и гидравлические сопротивления [29]. Модель позволила изучить дегидрирование циклогексана в реакторах с различным количеством трубчатых мембранных элементов и выяснить, что высокие градиенты температур и концентраций формируются в мембранном реакторе как в радиальных, так и в аксиальных направлениях, при этом модельные расчеты реакции дегидрирования циклогексана находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Монолитные мембраны на основе палладия и его сплавов обладают высокими селективностью по водороду, термической стабильностью и механической прочностью. Для снижения толщины водородселективного слоя каталитических мембран из дорогостоящего металла применяют подложки на основе других газопроницаемых материалов (керамика, металлические сетки), а использование создаваемого методом химического осаждения промежуточного слоя на основе оксидов металлов (CeO₂, ZrO₂ или SiO₂) позволяет избегать внутридиффузионных сопротивлений. Важно, чтобы материал формируемого слоя термически совмещался с каждым из компонентов мембраны (подложка, перегородка, селективный слой). Литературные данные по изготовлению палладиевых мембран (в основном за счет формирования каталитических слоев методом химического осаждения) анализируются в обзоре [30]. Авторы рассматривают создание и применение бинарных палладиевых сплавов для производства высокочистого водорода, характеристики коммерчески доступных и модифицированных носителей, обсуждают различные способы приготовления палладиевых сплавов и перспективы развития работ в этом направлении.

Особенности процесса дегидрирования метилциклогексана в реакторе с кварцевой мембраной изучали в работе [31] с помощью построения математической модели на основе COMSOL Multiphysics Software. Авторами было показано, что:

— увеличение температуры в кварцевом реакторе от 200 до 280°C приводит к значительному повышению конверсии метилциклогексана от 27 до 99%, од-

нако не влияет на выход водорода, который остается стабильным (96%);

— увеличение давления от 0.1 до 0.25 МПа незначительно снижает конверсию метилциклогексана с 51 до 45%, однако повышает выход водорода с 95 до 98%;

— увеличение скорости подачи реагентов с $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot с $^{-1}$ вызывает снижение как конверсии метилциклогексана с 53 до 39%, так и выхода водорода с 97 до 86%, что объясняется уменьшением времени контакта между катализатором и реагентами.

Для мембранного каталитического реактора дегидрирования были предложены бимодальные мембраны (катализатор/ γ - Al_2O_3 / α - Al_2O_3), состоящие из микропористого слоя SiO_2 , промежуточных слоев и бимодальной каталитической подложки (рис. 1). Импрегнация γ - Al_2O_3 в пористую подложку α - Al_2O_3 приводила к формированию бимодальной пористой структуры, содержащей макро- и мезопоры. При этом мезопористый носитель γ - Al_2O_3 способствовал равномерному распределению катализатора благодаря значительному увеличению площади поверхности, что приводило к существенному повышению активности и стабильности катализатора. Теоретические расчеты и экспериментальные данные по указанным реакторам на примере дегидрирования аммиака, циклогексана и метилциклогексана приводятся в работе [32].

Мембранные реакторы дегидрирования жидких органических носителей водорода способны обеспечить высокий выход сверхчистого водорода и компактный дизайн реактора, что свидетельствует об экономической целесообразности их коммерческого применения. В частности, сравнение технико-экономической эффективности проведения дегидрирования метилциклогексана в мембранном реакторе и в реакторе с неподвижным слоем катализатора осуществили с помощью математической модели процесса в среде Aspen Plus [33]. Анализ стоимости выделения водорода при мощностях модельного производства 30, 100, 300, и 700 $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ в двух указанных типах реакторов показал, что во всех рассчитанных вариантах мощностей преобладала технико-экономическая эф-

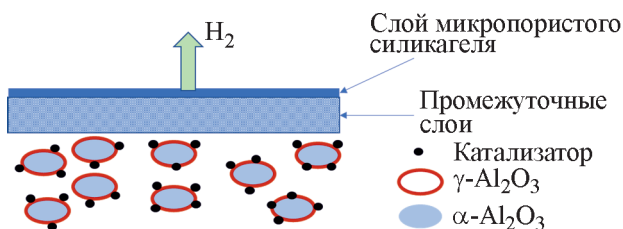


Рис. 1. Принцип действия бимодальных мембран в каталитическом реакторе дегидрирования.

фективность мембранного реактора дегидрирования. Увеличение значений температуры и водородпроницаемости мембраны приводило к снижению стоимости производства (к примеру, на 76.7% при увеличении температуры с 210 до 270°C). Одновременно с этим осуществлялся сравнительный анализ эмиссии CO_2 в реакторе с неподвижным слоем катализатора и в мембранном реакторе. В реакторе с неподвижным слоем общая эмиссия CO_2 составила 3.866 кг CO_2 на 1 кг H_2 , тогда как в мембранном реакторе она оказалась существенно меньше и составила 3.022 кг CO_2 на 1 кг H_2 . Кроме того, пониженное ресурсо- и энергопотребление и высокая чистота выделяемого водорода обеспечивали снижение экологической нагрузки, связанной с проведением дегидрирования в мембранном реакторе.

Получены интересные результаты при исследовании микроструктурированной мембранной системы, состоящей из радиально-проточного реактора дегидрирования и секции мембранного разделения, включающей мембраны PdAg толщиной 5 мкм [34]. Микроструктурированная система состояла из нескольких круговых секторов, разделенных ребрами и распределенными по углам шестиугольника стержнями, зазоры между которыми были заполнены катализатором. Жидкий органический носитель водорода поступает в центр и течет радиально наружу, где смесь продуктов собирается в кольцевом канале под металлическим фильтром, прежде чем покинуть реактор. Установлено, что после 8 ч работы мембрана может потерять до 30% производительности за счет отравления побочными продуктами реакции дегидрирования, однако эффективность ее работы можно почти полностью восстановить обработкой чистым водородом.

Предложена концепция многоступенчатого каталитического дегидрирования с использованием микроструктурированных проточных реакторов с промежуточным выделением водорода через PdAg-мембраны, позволяющая выделять чистый водород из пергидродибензилтолуола, при этом практически весь полученный водород удаляется из системы после каждой реакторной ступени (рис. 2) [35]. Результаты моделирования этой системы показали, что предложенный многоступенчатый подход может увеличить эффективность и селективность процесса дегидрирования.

Также разработан микроструктурированный мембранный реактор для дегидрирования жидких органических носителей водорода, снабженный пакетами пластин с интегрированными в них палладиевыми мембранами, полученными по методике суспензи-

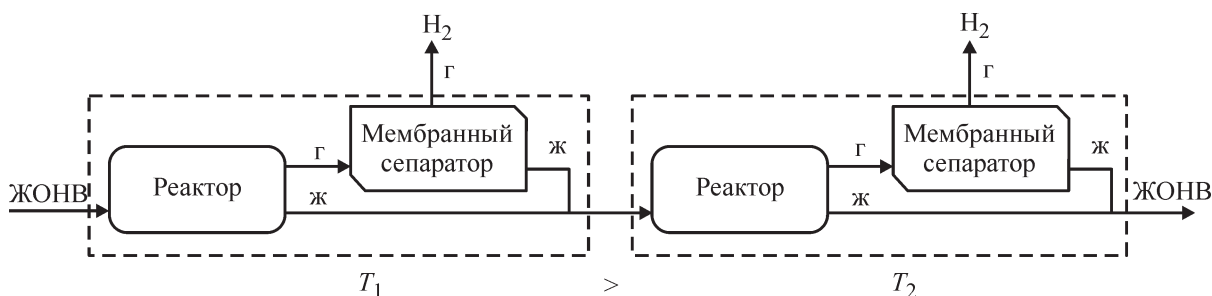


Рис. 2. Концепция многоступенчатого проточного реактора дегидрирования с промежуточным отделением водорода через мембранный сепаратор для систем жидких органических носителей водорода (по данным [35]).

онного плазменного напыления [36]. Основные преимущества формируемых таким способом сверхкомпактных микроструктурированных реакторов заключаются в очень большой площади поверхности мембраны на единицу объема катализатора (около $103\text{--}106\text{ м}^{-1}$), малом сопротивлении массопереносу со стороны мембраны, компактности, малом весе и модульном исполнении.

Реакторы дегидрирования с монолитными катализаторами

Примером структурированных реакторных систем, позволяющих интенсифицировать процесс дегидрирования, являются реакторы со структурированными монолитными катализаторами, которые представляют собой системы блоков с большим числом параллельных каналов [37]. В объеме монолитного блока частицы катализатора распределены в структурированной насадке (пены, волокна, сотовая структура, текстильные ткани и др.).

Реализующиеся в реакторах с монолитными катализаторами диффузионные и гидродинамические режимы описаны, в частности, в обзоре [38]. Хаотические движения реакционной среды в реакторах с монолитным катализатором сведены к минимуму, течение среды ламинарное и может происходить в двух основных режимах: пленочном режиме и более распространенном режиме Тейлора. Пленочный режим наблюдается при относительно высоких скоростях газовых потоков, а гладкие стенки каналов позволяют жидкости двигаться с минимальным гидродинамическим взаимодействием с газовой фазой. Режим Тейлора обычно характеризуется столкновениями разных гидравлических течений; здесь наблюдаются высокие скорости массопереноса, что способствует хорошему радиальному и лимитированному осевому перемешиванию.

Тонкие стенки монолитных реакторов и большая геометрическая поверхность способствуют эффек-

тивному тепло- и массопереносу и быстрому отклику на изменения рабочих условий процесса, а высокая пористость некоторых монолитных структур обеспечивает низкое падение давления по всему реактору, что особо важно для реакций, сопровождающихся увеличением объема, таких как дегидрирование [39, 40]. С инженерной точки зрения монолитные реакторы эффективны в широком диапазоне производительностей, включая малые, что обеспечивает легкость масштабирования проводимых в них процессов; у них высокий уровень безопасности и они легко комбинируются со стандартным разделительным и нагревательным оборудованием [41].

Для производства структурированных металлических реакторов дегидрирования жидких органических носителей водорода, работающих с монолитными катализаторами, хорошо подходят аддитивные технологии с селективным плавлением электронным лучом. В этом случае стенки реактора и его внутренняя 3D-структура (монолит, пена или соты) формируются одновременно, при этом толщина образуемых каталитически активных монолитных слоев составляет от нескольких до 500 мкм. Такая технология была использована при создании металлического 3D-структурированного монолитного трубчатого реактора дегидрирования пергидро-N-этилкарбазола, футерованного катализатором Pt/Al₂O₃ и протестированного как в виде одиночной трубы, так и в виде специальной секции выделения водорода, состоящей из набора десяти параллельно смонтированных реакторов [42]. Мощность выделения водорода в этой секции составила 1.75 кВт ($1.12\text{ г}_{\text{H}_2}\cdot\text{мин}^{-1}\cdot\text{г}_{\text{Pt}}^{-1}$).

Реакторы дегидрирования, функционирующие в режиме испарения/конденсации реагентов

Выделение водорода в условиях испарения/конденсации при дегидрировании жидких циклоалканов (циклогексан, метилциклогексан, декалин) на катали-

заторах, нанесенных на активированный уголь ($C_{\text{акт}}$), изучалось в работе [43]. Поверхность катализатора нагревали до температуры (195–400°C) выше точек кипения реагентов (80–197°C), которые испарялись в начале реакции, а затем охлаждались в дефлегматоре и возвращались на поверхность катализатора в виде капель, т. е. во время проведения реакции поверхность катализатора периодически смачивалась реагентами, и такое динамическое фазовое изменение благоприятствовало интенсификации дегидрирования органических носителей водорода (рис. 3).

Опыты показали, что в этих условиях скорость образования водорода в сильной степени зависит от соотношения реагент/катализатор, температуры и природы катализатора. Максимальная константа скорости образования водорода $k = 8.0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot мин $^{-1}$ наблюдалась при дегидрировании циклогексана на катализаторе Pt/ $C_{\text{акт}}$ при 623 К и соотношении 3.3 мл реагента на 1 г катализатора. Добавки второго металла (Mo, W, Re, Rh, Ir и Pd) к катализаторам Pt/ $C_{\text{акт}}$ увеличивали скорость дегидрирования благодаря промотированию разрыва связи C—H и (или) десорбции ароматических продуктов.

Каталитическое дегидрирование декалина в тонкой пленке на поверхности нанесенных платиновых катализаторов при относительно низких температурах (200°C) в условиях испарение/конденсация исследу-

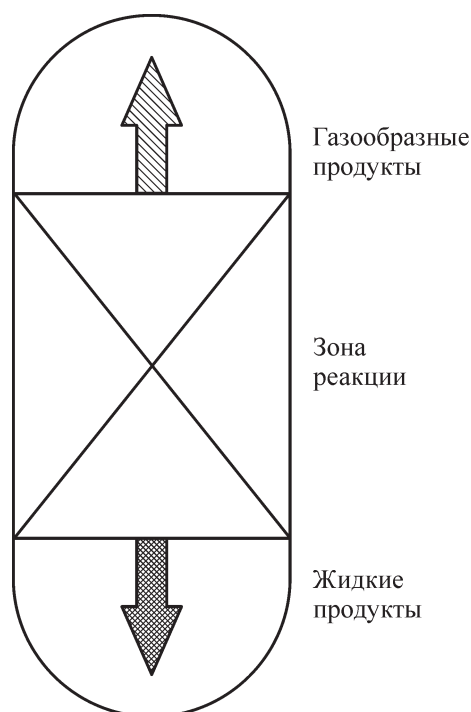


Рис. 3. Реактор дегидрирования, функционирующий в режиме испарения/конденсации реагентов.

довалось в работе [44]. Были отмечены высокие значения скорости выделения водорода и показано, что каталитическая конверсия декалина в таких условиях может легко преодолевать ограничения, связанные с равновесиями массопереноса.

Изучено дегидрирование системы жидких органических носителей водорода на основе пергидробензилтолуола при умеренных температурах (до 200°C) благодаря проведению процесса в дистилляционной реакционной колонне с неподвижным слоем катализатора при небольших давлениях [45]. Низкие температуры дегидрирования позволили использовать низкопотенциальное тепло смежных процессов, что повысило эффективность системы в целом.

Физическим аналогом режима испарения/конденсации является использование импульсного распыления реагентов на поверхность катализатора. Примером может служить изучение дегидрирования циклических углеводородов (циклогексана, метилциклогексана, тетралина и декалина) в реакторной системе с импульсным распылением жидких органических носителей водорода на поверхность нанесенных на ткань из активированного углеродного волокна платиновых Pt и металлоплатиновых Pt—Me (Me = Re, Rh, Pd) катализаторов в работе [46]. Скорости выделения водорода в реакторе с импульсным распылением оказались выше, чем в традиционном реакторе дегидрирования периодического действия или в проточном реакторе, и достигали 3800 ммоль \cdot г $_{\text{Pt}}^{-1}$ \cdot мин $^{-1}$ при дегидрировании циклогексана на платиновом катализаторе при 375°C.

Оптимизация реактора гидрирования с импульсным распылением в работе [47] на основе результатов математического моделирования процесса и анализ чувствительности математической модели позволили определить оптимальные значения расстояния распылитель—катализатор (5 см) и температуры газа (50°C).

Модель каталитического реактора дегидрирования с импульсным распылением органических носителей водорода приводится на рис. 4.

В реакторе с импульсным распылением [48] изучено дегидрирование циклогексана в бензол в присутствии серебряных катализаторов, нанесенных на активированную ткань из углеродного волокна. Максимальная скорость выделения водорода с использованием монометаллических катализаторов составила 6.9 ммоль \cdot г $_{\text{мет}}^{-1}$ \cdot мин $^{-1}$ при содержании Ag 10 мас%. Увеличение скорости выделения водорода наблюдалось при добавлении небольших количеств благородных металлов (1% Pt, Pd и Rh) к базовым катализаторам на основе Ag. Синергический эффект в присутствии добавок Pt позволил увеличить коли-

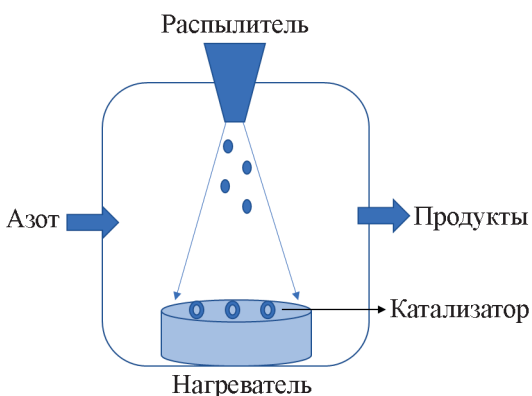


Рис. 4. Модель каталитического реактора дегидрирования с импульсным распылением реагента.

чество водорода, выделяющееся за 120 мин, в 2 раза по сравнению с монометаллическим катализатором 10% Ag.

Универсальный реактор гидрирования/дегидрирования жидких органических носителей водорода

Для снижения объемов и массогабаритных характеристик оборудования, необходимого для запасаания водорода и его последующего выделения, удобно использовать универсальные реакторы, в которых можно осуществлять реакции как гидрирования, так и дегидрирования жидких органических носителей водорода. Разработка таких реакторов подразумевает и разработку катализаторов, проявляющих высокую активность в процессах гидрирования и дегидрирования. Так, в работе [49] продемонстрирована возможность проведения реакций гидрирования и дегидрирования носителя водорода в одном реакторе (автоклав периодического действия) с использованием катализатора 0.3% Pt/Al₂O₃. В таком универсальном реакторе с универсальным катализатором в температурном интервале 290–310°C было реализовано гидрирование дибензилтолуола и дегидрирование соответствующего пергидродибензилтолуола при различном давлении в системе. Показана [50] возможность осуществления до 13 последовательных циклов гидрирования/дегидрирования суммарной продолжительностью 405 ч.

Установлено [51], что в одном реакторе возможно проведение циклического гидрирования и дегидрирования органических носителей водорода на основе пергидродибензилтолуола в присутствии катализатора Pt/Al₂O₃. При изменении давления от 3 МПа при 301°C до 0.1 МПа при 291°C степень дегидрирования

носителя водорода изменялась в интервале 95–30%. В таком режиме работы тепло реакции гидрирования можно использовать на последующей ступени выделения водорода, что позволяет в целом повысить эффективность технологии.

Реакторные схемы дегидрирования нескольких жидких органических соединений с общим контуром теплоносителя

Для интенсификации дегидрирования органических носителей водорода не только экспериментируют с конструкционными особенностями реакторов дегидрирования, но и делают попытки совершенствования технологических схем, в которые они включены. Так, например, группой ученых предложена концепция проведения процесса дегидрирования нескольких органических соединений в индивидуальных реакторах с общим контуром теплоносителя, в котором температура последовательно снижается [52–54]. В этом случае используется та же схема, что и в базовом процессе дегидрирования, с той лишь разницей, что здесь объединяются как минимум два, а теоретически и большее количество циклов дегидрирования органических носителей водорода различного состава. Суть концепции температурного каскада реакторов состоит в том, что внешний источник тепла сначала обеспечивает подвод энергии для дегидрирования более высококипящего соединения (например, пергидродибензилтолуола), после чего он все еще имеет достаточно высокую температуру, чтобы обеспечить энергией реакцию дегидрирования низкокипящего соединения (циклогексана) [52]. Созданная в программной среде Aspen Plus математическая модель температурно-каскадной схемы дегидрирования позволила установить, что такой дизайн процесса позволяет увеличить на 18.7% выход выделяемого водорода и может помочь в создании экономически эффективной технологии хранения и транспортировки водорода. В качестве веществ-носителей водорода в работе [53] авторы использовали четыре соединения: аммиак, эвтектическую смесь бифенил-дифенилметана, N-фенилкарбазол и N-этилкарбазол, которые методом математического моделирования (Aspen Plus) рассчитывались в условиях отдельных и интегрированных систем. Сравнение полученных результатов показало, что проведение температурно-каскадного дегидрирования в интегрированной системе повышает выход энергии на единицу массы (кВт·кг⁻¹ жидкого органического носителя водорода) в 1.3–2 раза по сравнению с неинтегрированной системой.

Проблемы эксплуатации реакторов дегидрирования

Эксплуатация реакторов дегидрирования органических носителей водорода на практике может сопровождаться рядом технических особенностей, связанных с использованием высоких температур и давлений; разложением участвующих в реакции углеводородов; возможным охрупчиванием в присутствии водорода материалов реакторов; дезактивацией, спеканием и закоксовыванием катализаторов; закупоркой труб частицами катализатора, приводящей к необходимости плановой остановки реактора на регенерацию катализатора; срочной внештатной остановкой реактора и пр. Варианты причин возникновения аварий и их последствий при эксплуатации технологий хранения водорода анализируются в работе [55], где приводятся результаты количественных расчетов надежности хранения энергии в таких системах, предлагаются способы устранения аварийных ситуаций и стратегия обеспечения надежности реакторов дегидрирования. Согласно полученным модельным результатам, среднее время бесперебойной работы оборудования может составлять от 4000 до 60 000 ч, основным ограничением которого является дезактивация катализатора. Длительный контакт катализатора с дегидрированным дибензилтолуолом при высоких температурах, особенно в отсутствие водорода, приводит к потере активности катализатора, что становится особенно заметно на стадиях пуска и остановки процесса. В промышленном реакторе дегидрирования любого типа, работающем в жестких условиях (450–550°C, 0.5–5 МПа), производится обязательная замена катализатора, потерявшего до 60% активности, при этом средний срок эксплуатации катализатора составляет 4000 ч.

Заключение

Особенность процессов дегидрирования жидких органических носителей водорода заключается в том, что целевым продуктом реакции является газообразный водород. Главные трудности при практической реализации стадии дегидрирования обусловлены большими объемами генерируемого водорода и необходимостью обеспечения эффективного подвода тепла, необходимого для компенсации эндотермического эффекта, что требует применения оригинальных конструкторских решений при проектировании реакторов для осуществления этого процесса.

Конструкции традиционных реакторов дегидрирования с неподвижным слоем катализатора широко используются для проведения реакций дегидрирования органических соединений, в том числе в составе существующих пилотных и демонстрационных установок. Совершенствование конструкции реакторов дегидрирования органических соединений для получения водорода и доработка применяемых в них катализаторов делают возможным проведение более эффективного дегидрирования как с технологической, так и с экономической точки зрения.

Например, использование реакторов с монолитными катализаторами позволяет добиться улучшения теплообмена; снижает потери катализатора и препятствия для массообменных процессов; способствует повышению безопасности при работе в теплонапряженных условиях и увеличивает срок службы катализатора. Применение водородпроницаемых мембран в конструкции реактора позволяет повышать эффективность дегидрирования в мембранных каталитических реакторах и одновременно получать водород более высокой чистоты. Микроструктурированные мембранные реакторы, кроме того, обладают высокой компактностью, малым весом и удобным модульным исполнением. Коммерческая целесообразность их применения для проведения реакций дегидрирования в системах хранения водорода определяется также и преимуществами востребованного маломасштабного исполнения, когда водород должен получаться непосредственно в пункте использования при относительно низком давлении (<3 МПа) и умеренной чистоте (максимально 99.5%).

Преимущества проведения дегидрирования жидких циклоалканов в режиме испарения/конденсации заключаются в следующем: снижение ограничений диффузии реагентов к каталитическим центрам; высокая скорость выделения водорода по сравнению с традиционными реакторами; возможность работы катализатора при высокой температуре без потери активности; быстрое удаление водорода и продуктов дегидрирования из реакционной системы.

Большим коммерческим потенциалом обладают также универсальные реакторы гидрирования/дегидрирования органических носителей водорода. Их использование может обеспечить снижение капитальных затрат на создание крупномасштабных систем хранения за счет уменьшения числа единиц оборудования и экономии драгметалла в составе единого катализатора, а также позволяет уменьшить эксплуатационные затраты по обслуживанию промышленной установки за счет снижения теплопотерь.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119022690098-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Макарян Ирэн Арменовна, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0566-022X>

Седов Игорь Владимирович, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

Список литературы

- [1] Макарян И. А., Седов И. В., Максимов А. Л. Хранение водорода с использованием жидких органических носителей // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 12. С. 1716–1733. <https://doi.org/10.31857/S0044461820120038> [Makaryan I. A., Sedov I. V., Maksimov, A. L. Hydrogen storage using liquid organic carriers // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 12. P. 1815–1830. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120034>].
- [2] Meille V., Pitault I. Liquid organic hydrogen carriers or organic liquid hydrides: 40 years of history // Reactions. 2021. V. 2. P. 94–101. <https://doi.org/10.3390/reactions2020008>
- [3] Rao P. C., Yoon M. Potential liquid-organic hydrogen carrier (LOHC) systems: A review on recent progress // Energies. 2020. V. 13. ID 6040. <https://doi.org/10.3390/en13226040>
- [4] Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): Toward a hydrogen-free hydrogen economy // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 74–85. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00474>
- [5] Gianotti E., Taillades-Jacquín M., Rozière J., Jones D. J. High-purity hydrogen generation via dehydrogenation of organic carriers: A review on the catalytic process // ACS Catal. 2018. V. 8. N 5. P. 4660–4680. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04278>
- [6] Sekine Y., Higo T. Recent trends on the dehydrogenation catalysis of liquid organic hydrogen carrier (LOHC): A review // Top Catal. 2021. V. 64. P. 470–480. <https://doi.org/10.1007/s11244-021-01452-x>
- [7] Hurskainen M., Ihonen J. Techno-economic feasibility of road transport of hydrogen using liquid organic hydrogen carriers // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 32098–32112. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.186>
- [8] Niermann M., Beckendorff A., Kaltschmitt M., Bonhoff K. Liquid organic hydrogen carrier (LOHC) — assessment based on chemical and economic properties // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. N 13. P. 6631–6654. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.199>
- [9] Müller K., Skeledzic T., Wasserscheid P. Strategies for low-temperature liquid organic hydrogen carrier dehydrogenation // Energy Fuels. 2021. V. 35. P. 10929–10936. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01170>
- [10] Cybulski A., Moulijn J. A. Structured catalysts and reactors / Ed. A. Cybulski, J. A. Moulijn. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group LLC, 2006. 805 p. <https://doi.org/10.1201/9781420028003>
- [11] Modisha P. M., Ouma C. N. M., Garidzirai R., Wasserscheid P., Bessarabov D. The prospect of hydrogen storage using liquid organic hydrogen carriers // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 2778–2796. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00296>
- [12] Okada Y., Imagawa K., Yasui M. Development of novel dehydrogenation catalyst for hydrogen carrier system // Fuel Cell Technol. 2014. V. 14. P. 36–40.
- [13] Saito Y., Okada Y. Topic: Organic hydride for hydrogen energy carrier / Energy Technology Roadmaps of Japan / Eds Y. Kato, M. Koyama, Y. Fukushima, T. Nakagaki. Tokyo: Springer, 2016. 573 p. https://doi.org/10.1007/978-4-431-55951-1_34
- [14] Suttisawat Y., Sakai H., Abe M., Rangsunvigit P., Horikoshi S. Microwave effect in the dehydrogenation of tetralin and decalin with a fixed-bed reactor // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 3242–3250. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.111>
- [15] Usman M. R. Methylcyclohexane dehydrogenation over commercial 0.3 wt% Pt/Al₂O₃ catalyst // Proc. Pak. Acad. Sci. 2011. V. 48. P. 13–17.
- [16] Usman M. R. The catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane over monometallic catalysts for on-board hydrogen storage, production, and utilization // Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2011. V. 33. P. 2231–2238. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.565307>
- [17] Usman M. R., Alotaibi F. M., Aslam R. Dehydrogenation-hydrogenation of methylcyclohexane-toluene system on 1.0 wt% Pt/zeolite beta catalyst // Prog. React. Kinet. Mech. 2015. V. 40. P. 353–366. <https://doi.org/10.3184/146867815X14413752286029>
- [18] Usman M. R., Cresswell D. L. Prototype reactor simulation for on-board use of hydrogen in a hybrid MTH (methylcyclohexane–toluene–hydrogen)–gasoline system and a simplified dynamic modeling for the startup // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 104. P. 125–138. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.026>
- [19] Hamayun M. H., Maafa I. M., Hussain M., Aslam R. Simulation study to investigate the effects of

- operational conditions on methylcyclohexane dehydrogenation for hydrogen production // *Energies*. 2020. V. 13 (1). ID 206.
<https://doi.org/10.3390/en13010206>
- [20] *Fikrt A., Brehmer R., Milella V.-O., Müller K., Bösmann A., Preuster P., Alt N., Schlücker E., Wasserscheid P., Arlt W.* Dynamic power supply by hydrogen bound to a liquid organic hydrogen carrier // *Appl. Energy*. 2017. V. 194. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.02.070>
- [21] *Heublein N., Stelzner M., Sattelmayer T.* Hydrogen storage using liquid organic carriers: Equilibrium simulation and dehydrogenation reactor design // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45 (46). P. 24902–24916.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.274>
- [22] *Peters W., Seidel A., Herzog S., Bösmann A., Schwieger W., Wasserscheid P.* Macrokinetic effects in perhydro-N-ethylcarbazole dehydrogenation and H₂ productivity optimization by using egg-shell catalysts // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 3013–3021.
<https://doi.org/10.1039/c5ee02024g>
- [23] *Maximov A. L., Sizova I. A., Khadzhiev S. N.* Catalysis in a dispersion medium for the hydrogenation of aromatics and hydrodearomatization in oil refining // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. N 8. P. 1145–155.
<https://doi.org/10.1515/pac-2016-1202>
- [24] *Savchenko V. I., Dorokhov V. G., Makaryan I. A., Sedov I. V., Arutyunov V. S.* Experimental improvement of the filterless hydroprocess technology using slurry reactor system with inertial separation // *Separation Purification Technol.* 2017. V. 186. P. 342–351.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.040>
- [25] *Chauvel A., Lefebvre Q.* Foreword by leprince p. Petrochemical processes. Technical and economic characteristics. Editions Technip 27 RUE Qinox 75737 Paris Cedex 15. 1989. 396 p.
- [26] *Shreiber E. H., Rhodes M. D., Roberts G. W.* Methanol dehydrogenation with Raney copper in a slurry reactor // *Appl. Catal. B: Environmental*. 1999. V. 23. P. 9–24.
- [27] *Chernov A. N., Astrakova T. V., Sobolev V. I., Koltunov K. Yu.* Liquid versus gas phase dehydrogenation of formic acid over Co@N-doped carbon materials. The role of single atomic sites // *Mol. Catal.* 2021. V. 504. ID 111457.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111457>
- [28] *Chen Y.-R., Tsuru T., Kang D.-Y.* Simulation and design of catalytic membrane reactor for hydrogen production via methylcyclohexane dehydrogenation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. N 42. P. 26296–26307.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.174>
- [29] *Itoh N., Mimura K.* Computational fluid dynamics (CFD) analysis of membrane reactors: Simulation of single- and multi-tube palladium membrane reactors for hydrogen recovery from cyclohexane // *Handbook of membrane reactors. Fundamental materials science, design and optimisation*. V. 1 in Woodhead publishing series in energy. 2013. P. 464–495.
<https://doi.org/10.1533/9780857097330.3.464>
- [30] *Alique D., Martinez-Diaz D., Sanz R., Calles J. A.* Review of supported Pd-based membranes preparation by electroless plating for ultra-pure hydrogen production // *Membranes*. 2018. V. 8 (1). ID 5.
<https://doi.org/10.3390/membranes8010005>
- [31] *Ghasemzadeha K., Ghahremania M., Amirib T. Y., Basilec A., Iulianellie A.* Hydrogen production by silica membrane reactor during dehydrogenation of methylcyclohexane: CFD analysis (Article in Press) // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. N 37. P. 19768–19777. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.046>
- [32] *Meng L., Tsuru T.* Hydrogen production from energy carriers by silica-based catalytic membrane reactors // *Catal. Today*. 2016. V. 268. P. 3–11.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.006>
- [33] *Byun M., Kim H., Choe C., Lim H.* Conceptual feasibility studies for cost-efficient and bi-functional methylcyclohexane dehydrogenation in a membrane reactor for H₂ storage and production // *Energy Conversion and Management*. 2021. V. 227. ID 113576.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113576>
- [34] *Wunsch A., Berg T., Pfeifer P.* Hydrogen production from the LOHC perhydro-dibenzyl-toluene and purification using a 5µm PdAg-membrane in a coupled microstructured system // *Materials*. 2020. V. 13 (2). ID 277. <https://doi.org/10.3390/ma13020277>
- [35] *Wunsch A., Mohr M., Pfeifer P.* Intensified LOHC-dehydrogenation using multi-stage microstructures and Pd-based membranes // *Membranes*. 2018. V. 8 (4). ID 112. <https://doi.org/10.3390/membranes8040112>
- [36] *Wunsch A., Kant P., Mohr M., Haas-Santo K., Pfeifer P., Dittmeyer R.* Recent developments in compact membrane reactors with hydrogen separation // *Membranes*. 2018. V. 8. ID 107.
<https://doi.org/10.3390/membranes8040107>
- [37] *Kapteijn F., Heiszwolf J. J., Nijhuis T. A., Moulijn J. A.* Monoliths in multiphase catalytic processes – aspects and prospects // *CaTTech*. 1999. V. 3 (1). P. 24–41.
- [38] *Moulijn J. A., Kapteijn F.* Monolithic reactors in catalysis: Excellent control // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2013. V. 2. N 3. P. 346–353.
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.05.003>
- [39] *Inayat A., Schwerdtfeger J., Freund H., Körner C., Singerand R. F., Schwieger W.* Periodic open-cell foams: Pressure drop measurements and modeling of an ideal tetrakaidehedra packing // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 2758–2763.
<http://doi.org/10.1016/j.ces.2011.03.031>
- [40] *Schildhauer T. J., Pangarkar K., Van Ommen J. R., Nijenhuis J., Moulijn J. A., Kapteijn F.* Heat transport in structured packings with two-phase co-current downflow // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 185. P. 250–266.
<http://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.054>

- [41] *Rodrigues C. P., Krалеva E., Ehrich H., Noronha F. B.* Structured reactors as an alternative to fixed-bed reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol // *Catal. Today*. 2016. V. 273. P. 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.061>
- [42] *Peters W., Eypasch M., Frank T., Schwerdtfeger J., Körner C., Bösmann A., Wasserscheid P.* Efficient hydrogen release from perhydro-N-ethylcarbazole using catalyst-coated metallic structures produced by selective electron beam melting // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 641–649. <http://doi.org/10.1039/c4ee03461a>
- [43] *Kariya N., Fukuoka A., Ichikawa M.* Efficient evolution of hydrogen from liquid cycloalkanes over Pt-containing catalysts supported on Active carbons under «wet-dry multiphase conditions» // *Appl. Catal. A*. 2002. V. 233. P. 91–102. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00139-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00139-4)
- [44] *Hodoshima S., Arai H., Saito Y.* Liquid-film-type catalytic decalin dehydrogenation-aromatization for long-term storage and long-distance transportation of hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2003. V. 28. P. 197–204. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00032-0)
- [45] *Geißelbrecht M., Mrusek S., Müller K., Preuster P., Bösmann A., Wasserscheid P.* Highly efficient, low-temperature hydrogen release from perhydrobenzyltoluene using reactive distillation // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. P. 3119–3128. <https://doi.org/10.1039/D0EE01155J>
- [46] *Kariya N., Fukuoka A., Utagawa T., Sakuramoto M., Goto Y., Ichikawa M.* Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 2003. V. 247. N 2. P. 247–259. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00104-2)
- [47] *Antony P. S., Biniwale R., Sohony R. A.* An insight into spray pulsed reactor through mathematical modeling of catalytic dehydrogenation of cyclohexane // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39 (13). P. 6944–6952. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.111>
- [48] *Pande J. V., Shukla A., Biniwale R. B.* Catalytic dehydrogenation of cyclohexane over Ag-M/ACC catalysts for hydrogen supply // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. N 8. P. 6756–6763. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.069>
- [49] *Jorschick H., Preuster P., Dürr S., Seidel A., Müller K., Bösmann A., Wasserscheid P.* Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor // *Energy Environ. Sci.* 2017. V. 10. P. 1652–1659. <https://doi.org/10.1039/C7EE00476A>
- [50] *Jorschick H., Dürr S., Preuster P., Bösmann A., Wasserscheid P.* Operational stability of a LOHC-based hot pressure swing reactor for hydrogen storage // *Energy Technol.* 2019. V. 7. P. 146–152. <https://doi.org/10.1002/ente.201800499>
- [51] *Gallagher J.* Hydrogen storage: Pressure swing // *Nature Energy*. 2017. V. 2. ID 17122. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.122>
- [52] *Brigljević B., Lee B., Dickson R., Liu J., Kang S., Lim H.* Temperature cascade LOHC dehydrogenation as a process intensification strategy // *Int. Conf. on Appl. Energy* 2019. Aug 12–15, 2019, Västerås, Sweden. Paper ID 0161 // URL: http://www.energy-proceedings.org/wp-content/uploads/2020/02/161_Paper_0513010143.pdf
- [53] *Brigljević B., Lee B., Dickson R., Kang S., Liu J. J., Lim H.* Concept for temperature-cascade hydrogen release from organic liquid carriers coupled with SOFC power generation // *Cell Reports Phys. Sci.* 2020. V. 1. N 3. ID 100032. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100032>
- [54] *Brigljević B., Byun M., Lim H.* Design, economic evaluation, and market uncertainty analysis of LOHC-based, CO₂ free, hydrogen delivery systems // *Appl. Energy*. 2020. V. 274. ID 115314. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115314>
- [55] *Rüde T., Bösmann A., Preuster P., Wasserscheid P., Arlt W., Müller K.* Resilience of liquid organic hydrogen carrier based energy-storage systems // *Energy Technol.* 2018. V. 6. P. 529–539. <https://doi.org/10.1002/ente.201700446>
-