

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ/ДЕГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ (ОБЗОР)

© 2021 г. И. А. Макарян¹, И. В. Седов^{1,2,*}

¹ Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., г. Черноголовка, 142432 Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 5 апреля 2021 г.

После доработки 19 мая 2021 г.

Принята к публикации 21 июля 2021 г.

В обзоре проведен анализ состояния исследований катализаторов гидрирования/дегидрирования органических субстратов в качестве потенциальных компонентов современных систем запасаения водорода на основе жидких органических носителей водорода. Обсуждаются способы снижения содержания благородных металлов или их частичной/полной замены на более дешевые переходные металлы, перспективы использования различных носителей, а также возможности повышения активности, стабильности и селективности катализаторов и регенерации отработанных каталитических систем.

Ключевые слова: хранение водорода, гидрирование, дегидрирование, катализаторы

DOI: 10.31857/S0028242121050026

Тенденция мировой экономики к декарбонизации и ужесточающиеся экологические требования стали предпосылками создания новой отрасли – водородной энергетики, основанной на использовании водорода в качестве средства для аккумулирования, транспортировки и генерации энергии, и нуждающейся в крупнотоннажных производствах водорода [1, 2]. Это, в свою очередь, потребует решения задач, связанных с созданием эффективных и безопасных технологий хранения и транспортировки крупных объемов водорода.

Способы хранения водорода различаются по массовой и объемной емкости среды хранения, а также времени запасаения и выделения водорода, которые в совокупности определяют стоимость его транспортировки и хранения [3–6]. Известны следующие методы хранения водорода:

– в компримированном виде в стальных или композитных баллонах (до 70 МПа, 20–40°C);

– в сжиженном виде в криогенных емкостях (0.1 МПа; –252°C);

– в химически связанном виде в виде жидкого аммиака (35–50 МПа; 400–600°C);

– в составе жидких органических соединений – носителей водорода (0.1–1 МПа; 180–280°C);

– в составе обратимо гидрирующихся металлов и сплавов (металлогидриды, 0.1–0.5 МПа; 100–300°C) [7, 8].

Интенсивно разрабатываются способы хранения водорода в среде жидких органических носителей водорода (ЖОНВ), основанные на обратимых каталитических реакциях гидрирования/дегидрирования и обеспечивающие высокую массовую и объемную емкость хранения водорода, умеренные технологические и инвестиционные риски и низкие капиталовложения при создании водородной инфраструктуры [9–11].

Сравнительные показатели способа хранения водорода с использованием систем ЖОНВ и традиционных и разрабатываемых способов хранения и транспортировки водорода представлены в табл. 1.

Таблица 1. Показатели традиционных и разрабатываемых методов хранения водорода (по данным [12])

Метод хранения H ₂	Массовая емкость водорода, мас. %	Объемная плотность энергии, МДж/л	Температура, °С	Давление, МПа
В сжатом газообразном виде (в баллонах под давлением)	6.7	4.9	20	70
В жидком виде (в криогенных емкостях)	7.5	6.4	-253	0
В частично сжиженном виде под давлением	5.4	4.0	-233 до -190	30
В составе металлгидридов	7.6	13.2	-13 до -152	2
В составе жидких органических носителей водорода (ЖОНВ)	8.5	7	20	0

Из данных табл. 1 следует, что системы хранения водорода на основе ЖОНВ обладают массовой емкостью, не требуют применения повышенных давлений и низких температур, что обеспечивает удобство и технологическую простоту их эксплуатации, особенно при хранении и транспортировке.

Катализаторы, используемые в системах хранения водорода ЖОНВ, могут существенно влиять на эксплуатационные характеристики этих систем, в первую очередь – на условия и скорость выделения водорода.

Цель настоящего обзора – анализ исследований и разработок по созданию катализаторов гидрирования/дегидрирования органических субстратов в качестве потенциальных компонентов систем запасаения водорода на основе жидких органических носителей водорода.

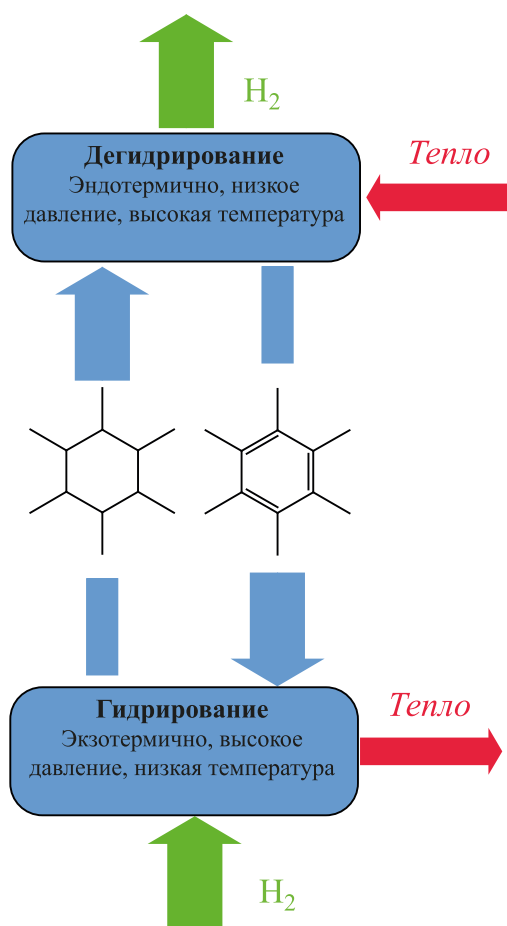


Рис. 1. Принципиальная схема хранения водорода в системе жидких органических носителей водорода.

СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА И ИХ ПРЕИМУЩЕСТВА

Принцип работы ЖОНВ

К ЖОНВ относятся соединения с невысокой молекулярной массой, определяющей предельное содержание водорода в их составе, способные вступать в обратимые каталитические реакции гидрирования/дегидрирования [6, 13]. Системы ЖОНВ характеризуются тем, что в нормальных условиях хранения в гидрированной форме они являются жидкостями. В состав ЖОНВ входят пары богатых водородом (H₂⁺) и бедных водородом (H₂⁻) молекул; при этом водород хранится в молекулах (H₂) за счет каталитического гидрирования (экзотермическая реакция), а высвобождается за счет каталитического дегидрирования (эндотермическая реакция) молекул (H₂⁺) [12]. Преимущества таких систем определяются высокими показателями массовой и объемной емкости хранения водорода [14–17]. Принципиальная схема хранения водорода в системе ЖОНВ представлена на рис. 1.

В настоящее время в мире существует и выполняется ряд государственных программ и международных проектов по тематике хранения водорода. Например, проект HySTOC (Hydrogen Supply and Transport using Liquid Organic Hydrogen Carriers) Европейской комиссии по водороду (01/01/2018-31/12/2020) направлен на использование нового материала среды хранения (дибензилтолуола) в системах ЖОНВ на основе разработок немецкой компании Hydrogenious LONC Technologies, проходящий испытания в новой водородной инфраструктуре, созданной в Финляндии [18].

Соединения, используемые в качестве ЖОНВ

Возможность использования жидких органических соединений в системах хранения водорода в химических связях за счет обратимых реакций гидрирования/дегидрирования стала впервые изучаться с начала 1980-х гг. [19]. В этом плане в качестве ЖОНВ были широко исследованы различные оксигенаты, например уксусная кислота [20, 21], формальдегид [22, 23], метанол [24, 25], муравьиная кислота [26, 27], фурфуроловый спирт [28, 29] и ряд других кислородсодержащих соединений.

Однако чаще всего в качестве ЖОНВ используют ароматические соединения, в частности, N-этилкарбазол [30], N-пропилкарбазол [31], 2-метилиндол [32], N-этилиндол [33], 7-этилиндол [34] и ряд других, отличающихся более высокой стехиометрической емкостью и селективностью в процессах гидрирования/дегидрирования. С целью снижения эндотремичности разработаны эффективные системы ЖОНВ на основе гетероциклических азотсодержащих органических соединений, например N-гетероциклов, обладающих высокой стехиометрической емкостью хранения водорода на уровне 5.3–7.3 мас. %, которые могут активироваться различными гомогенными и гетерогенными катализаторами в относительно мягких условиях. Самыми многообещающими среди систем ЖОНВ считаются композиции, у которых массовая емкость хранения водорода превышает 7 мас. % H₂.

Вначале выяснилось, что удобной и перспективной может считаться система на основе пары толуол/метилциклогексан [35], затем стали изучаться иные парные системы, например циклогексан/

бензол [36], N-гетероциклы [37] и многие другие. В целом для выбора органических субстратов-носителей H₂ для систем ЖОНВ принято использовать энергетический подход, суть которого заключается в том, что в том случае, если ненасыщенная ароматическая форма субстратов характеризуется изменением энтальпии гидрирования менее 15.0 ккал/моль (62.8 кДж/моль), то для таких субстратов можно (что очень важно) понизить температуру дегидрирования [38]. При таком подходе к выбору носителей водорода особо выгодно использовать полициклические и конденсированные соединения (с увеличением числа ароматических циклов в их составе значения ΔH начинают снижаться).

Основные требования к системам хранения на основе ЖОНВ

В целом разрабатываемые системы ЖОНВ коммерческой направленности должны соответствовать следующим требованиям [12, 39, 40]:

- иметь низкие точки замерзания ($<-30^{\circ}\text{C}$) и высокие точки кипения ($>300^{\circ}\text{C}$);
- в процессе хранения и транспортировки быть нетоксичны и безопасны в течение долгого жизненного цикла с получением чистого водорода;
- иметь высокие объемные ($>56 \text{ кг/м}^3$) и массовые ($>6 \text{ мас. \%}$) емкости хранения водорода;
- совмещаться с уже существующей топливной инфраструктурой;
- иметь низкую стоимость.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ/ДЕГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА

Активные металлы в составе катализаторов

Одна из главных задач при создании современных систем ЖОНВ коммерческого назначения – разработка высокоактивных каталитических систем гидрирования/дегидрирования, которые при своей относительной дешевизне могли работать с высокой активностью, стабильностью и селективностью и имели большой срок эксплуатации.

Как отмечалось выше, химическое связывание водорода в жидких носителях ЖОНВ происходит экзотермически в процессе гидрирования (давление 5–7 МПа, температура 100–250°C), тогда как эндотермическое выделение водорода наблюдается в процессе дегидрирования (низкие давления ~0.1 МПа и высокие температуры 270–500°C), когда поглощается большое количество тепла; т.е. реакционные условия для гидрирования и дегидрирования различаются [41, 42]. Несмотря на то, что катализаторы, проявляющие активность в катализе обеих этих реакций, в принципе известны, скорости и условия для протекания реакций различаются ввиду отличий в термодинамических характеристиках тех химических связей, которые следует активировать, а именно связей C–H/O–H/N–H и C=O/C=N/H–N. Поэтому большой интерес представляют не столько сами отдельные катализаторы гидрирования/дегидрирования, сколько взаимодействие систем ЖОНВ полного цикла с применяемыми катализаторами. Технологически привлекательным является осуществление реакции гидрирования/дегидрирования в одном и том же реакторе с одним и тем же катализатором (или комбинацией катализаторов). Нельзя также забывать и о том, что эффективность работы катализаторов тесно связана со средой хранения (используемыми жидкими органическими носителями водорода), поэтому, как правило, эти катализаторы рассматриваются применительно к каждой конкретной паре субстратов–носителей.

В целом, применяемые в данном случае каталитические системы должны способствовать преодолению термодинамических барьеров и ускорению дегидрирования ЖОНВ при относительно низких температурах. При оценке экономической жизнеспособности этих систем обязательно учитываются технико-экономические характеристики катализаторов гидрирования/дегидрирования и их совершенствование. В частности, на решение этих задач направлен новый проект Еврокомиссии, выполняемый по программе Programme Horizon 2020, целью которого является снижение стоимости систем ЖОНВ за счет либо модернизации известных катализаторов, либо разработки нового дизайна каталитических систем [43]. Согласно этой программе при разработке эффективных катализаторов гидрирования/дегидрирования ЖОНВ можно действовать в трех возможных направлениях:

1) снижать содержание благородного металла в катализаторах (если таковой входит в их состав) за счет повышения каталитической активности катализатора, либо частично/полностью заменять дорогостоящие благородные металлы в составе катализаторов;

2) повышать селективность действия катализаторов;

3) совершенствовать процесс приготовления катализаторов за счет проведения всех операций по их синтезу в одном реакционном аппарате.

В целях эффективного проведения реакций гидрирования/дегидрирования в этих системах изучались самые различные металлсодержащие катализаторы. В результате долгих поисков выяснилось, что лучше всех в реакциях гидрирования/дегидрирования ЖОНВ проявляют себя катализаторы на основе благородных металлов. С использованием металлов платиновой группы (палладий, платина, родий, рутений, иридий) разработано много *гомогенных* катализаторов, способных к активации в относительно мягких реакционных условиях [40, 45, 46]. Однако более стабильными при многократном использовании в масштабных условиях эксплуатации оказались *гетерогенные* каталитические системы на основе благородных металлов, нанесенных на различные подложки [11, 46]. Так, в присутствии катализаторов на основе металлов платиновой группы, нанесенных на оксид титана, экспериментально изучены активность и селективность реакции дегидрирования пергидро-N-этилкарбазола при 190°C; при этом каталитическая активность металлов в реакции дегидрирования расположилась в следующей последовательности: Pt > Pd > Rh > Au > Ru [47]. При дегидрировании этого же вещества с использованием катализаторов на другой подложке (оксиде алюминия) активность катализаторов убывала уже в ряду: Pd > Pt > Ru > Rh [48].

В некоторых случаях в системах ЖОНВ можно использовать катализаторы на основе неблагородных металлов, например никеля [49], марганца [50], железа [51], катализатора Ni-Ренея [52]. Исследования показали, что существующую активность катализаторов дегидрирования можно дополнительно увеличить добавками-промоторами Mo, Re, Cu и Mn [53].

Каталитические системы гидрирования/дегидрирования, применяемые в технологиях ЖОНВ

Для систем ЖОНВ разрабатываются *монометаллические (монофункциональные)* катализаторы на основе металлов платиновой группы, проявляющие высокую активность, селективность и стабильность в проведении дегидрирования многих жидких органических носителей водорода [54]. Так, при изучении каталитического дегидрирования октагидроиндола установлено, что атомы молекул Pt в кристаллографической плоскости (111) на каталитической поверхности энергетически благоприятны для адсорбции октагидроиндола, индолина и индола, а само дегидрирование протекает с выделением молекул H₂ по различным маршрутам [55]. При изучении каталитической активности, селективности и стабильности серии разных платиновых катализаторов в реакции дегидрирования метилциклогексана в реакторе с фиксированным слоем катализатора лучшим оказался именно монометаллический Pt-катализатор [56].

Много работ посвящено использованию *биметаллических (бифункциональных)* катализаторов, способных активировать проведение как реакций гидрирования, так и дегидрирования, что может существенно упростить дизайн систем ЖОНВ. В работе [57] сообщается о бифункциональном катализаторе Ru–Pd/Al₂O₃, синтезированном простым методом пропитки, который обладает высокой каталитической активностью, стабильностью и селективностью как при гидрировании N-пропилкарбазола, так и при дегидрировании соответствующего пергидро-N-пропилкарбазола. Исследована серия биметаллических катализаторов на основе наночастиц Pd–Cu, нанесенных на подложку из восстановленного оксида графена rGO и синтезированных *оперот* методом, наиболее эффективным из которых в гидрировании пергидро-N-этилкарбазола оказался катализатор Pd_{1,2}Cu/rGO [58].

Биметаллические катализаторы позволяют частично заменить благородные металлы в своем составе на более дешевые аналоги. Так, методом мокрой пропитки был приготовлен биметаллический катализатор Pd–Ni/Al₂O₃ (Pd:Ni = 1:1; 5 мас. %), проявляющий лучшую активность (объемная скорость дегидрирования до 285 ч⁻¹) в сравнении с Pd/Al₂O₃ (176 ч⁻¹), и стабильность в дегидрирова-

нии пергидро-N-пропилкарбазола [59]. Для системы ЖОНВ на основе пары N-этилкарбазол/додекагидро-N-этилкарбазол предложена и исследована серия недорогих биметаллических катализаторов Pd–Me/SiO₂ (где Me = Cu, Ni). При этом наибольшую активность продемонстрировал катализатор Pd₃–Ni₁/SiO₂, в присутствии которого конверсия составила 100%, селективность по N-этилкарбазолу – 91.1%, емкость хранения водорода составила 5.63 мас. % (при 190°C, 101.325 кПа) за 8 ч, а активность (в единицах TOF/число актов каталитического превращения на одном активном центре катализатора в единицу времени) увеличилась на 42.4% по сравнению с монометаллическим катализатором Pd/SiO₂ [60].

При дегидрировании пергидро-N-этилкарбазола активность катализаторов Pd/TiO₂ можно увеличить в условиях микроволновой активации за счет введения второго металла-промотора с получением биметаллических катализаторов Pd–Ru/TiO₂ и Pd–Pt/TiO₂ [61]. Изучение гидрирования N-этилкарбазола в системе ЖОНВ с использованием биметаллических катализаторов Ru–Ni, нанесенных на TiO₂ различной структуры (рутил, анатаз) показало, что важную роль в проведении гидрирования играет кристаллическая структура TiO₂. При этом лучшей из титановых подложек является коммерческая титановая подложка P25, представляющая собой смесь фаз анатаза и рутила с приблизительным соотношением 1:4 [62].

При изучении активности моно- и биметаллических платиновых и палладиевых катализаторов в процессе дегидрирования пергидродибензилтолуола в системе ЖОНВ установлено увеличение степени дегидрирования в присутствии платинового катализатора 1 мас. % Pt/Al₂O₃ с 40 до 90% при повышении температуры в интервале 290–320°C [63]. Однако повышение температуры увеличивало скорость образования водорода, снижая при этом его чистоту вследствие образования побочных продуктов. Степень дегидрирования при температуре 320°C и использовании катализатора 2 мас. % Pt/Al₂O₃ равнялась 96%, в присутствии катализаторов на основе Pd, Pt и Pt–Pd она составила 11, 82 и 6%, соответственно, что совпадало с результатами расчетов методом DFT. Сделан вывод, что Pd при использовании как в монометаллической, так и в биметаллической системе не подходит для

дегидрирования пергидродибензилтолуола. Исследование показало, что кинетика дегидрирования пергидродибензилтолуола соответствует реакции 1-го порядка, при этом энергии активации для катализаторов 1 мас. % Pt/Al₂O₃, 1 мас. % Pd/Al₂O₃ и 1:1 мас. % Pt–Pd/Al₂O₃ составили 205, 84 и 66 кДж/моль, соответственно.

Изучена эффективная *one pot* (однореакторная) система хранения водорода, основанная на выделении H₂ в результате обратимого дегидрирования/гидрирования смеси метанол – 1,2-диамин в присутствии одного и того же бифункционального катализатора – рутениевого комплекса [Ru{HN(CH₂CH₂PⁱPr₂)₂}N(CO)Cl], теоретически достижимая емкость хранения водорода в которой составляет 6.6 мас. % [64]. Установлено также, что органические комплексы Fe и Ir могут действовать в качестве катализаторов обратимого дегидрирования спиртов в карбонильные соединения [65].

В работе [66] установлено что катализаторы с лигандами “пинцера” (клешневидного) типа, которые обеспечивают возможность использования в качестве координирующих металлов железа и марганца, эффективны в реакциях гидрирования/дегидрирования и их можно использовать в обратимых реакциях поглощения–выделения водорода, что обеспечивает создание перезаряжаемой системы ЖОНВ [67]. Найдено, что обратимое запасаение и выделение водорода в системах на основе N-этилкарбазола может с высокой эффективностью и стабильностью обеспечить классический сплав LaNi₅ (в частности были использованы частицы LaNi_{5+x} размером около 100 нм) [68].

Влияние природы подложки-носителя

Многочисленные исследования, посвященные выяснению зависимости активности и селективности гетерогенных катализаторов гидрирования/дегидрирования, используемых в системах ЖОНВ, от подложки-носителя, позволили установить, что площадь поверхности и природа кислотных центров на поверхности подложки, наряду с содержанием активного компонента катализатора и размером его частиц, оказывают существенное влияние на каталитическую активность, а также на дисперсность применяемого металла, взаимодействие металл–подложка и адсорбционную способность реагентов [69, 70].

Для реакции дегидрирования пергидро-N-пропилкарбазола предложено особым гидротермическим способом синтезировать серию подложек из оксида алюминия γ-Al₂O₃, на которые методом пропитки наносили 1 мас. % Pd. При этом было установлено, что по прошествии 360 мин при 180°C и 101 кПа достигается 100%-ная конверсия по N-пропилкарбазолу, что оказалось лучше показателей коммерческого катализатора 5 мас. % Pd/Al₂O₃ [71]. Эффективными и хорошо себя зарекомендовавшими катализаторами дегидрирования метилциклогексана оказались платиновые катализаторы на оксидных подложках TiO₂, Al₂O₃, V₂O₅, Y₂O₃. В качестве других подложек-носителей испытывались также La₂O₃, ZrO₂, CeO₂, TiO₂, MnO₂, перовскит и ряд других, из которых наиболее активным оказался носитель La₂O₃ [72, 73].

С целью увеличения каталитической активности в реакции дегидрирования пергидродибензилтолуола в системе ЖОНВ синтезированы наноразмерные катализаторы Pt/Al₂O₃ и Pt/CeO₂; при этом катализатор Pt/CeO₂ продемонстрировал значительно более высокие скорости дегидрирования (80.5% за 2.5 ч) по сравнению с катализатором Pt/Al₂O₃ (3.5% за 2.5 ч), что объясняется плохим массопереносом в маленьких порах катализатора Pt/Al₂O₃ [74]. При изучении влияния свойств подложки при дегидрировании эвтектической смеси на основе бифенила (35 мас. % бифенила, 65 мас. % дифенилметана) в присутствии ряда платиновых катализаторов на Al₂O₃ в различных условиях показано, что распределение пор по размерам и соответствующие поверхностные свойства подложек влияют на показатели процесса дегидрирования [75].

Для ускорения адсорбции и десорбции водорода в системах ЖОНВ на основе N-этилкарбазола разработан новый палладиевый катализатор двойного действия Pd/Al₂O₃–YH₃, нанесенный на подложку из Al₂O₃, промотированную с помощью YH₃. Он обеспечивает обратимое хранение водорода на уровне 5.5 мас. % при температурах гидрирования и дегидрирования ниже 200°C за время не более четырех часов, что является лучшим показателем для всех существующих катализаторов как процессов адсорбции, так и десорбции водорода [76]. В работе [77] сообщается о приготовлении палладиевого катализатора на подложке из восстановленного оксида графена rGO, проявляющего повышенную активность в дегидрировании пергидро-N-этил-

карбазола, в присутствии которого активность катализатора Pd/rGO увеличилась в 14.4 раза (и это при содержании благородного металла в Pd/rGO в 2 раза меньшем по сравнению с коммерческим катализатором дегидрирования Pd/Al₂O₃).

При исследовании каталитического дегидрирования пергидро-N-пропилкарбазола приготовлены и испытаны высокодисперсные наночастицы Pd, иммобилизованные в известный металл-органический носитель MIL-101 (Cr) с относительно стабильной структурой, характеризующийся высокой удельной поверхностью (1500–2000 м²/г), большим объемом пор (1.6 см³/г) и размером пор (2.9–3.4 нм), хотя о механической прочности использованного носителя не сообщается. В результате был получен катализатор Pd@MIL-101, характеристики которого превзошли показатели известного коммерческого катализатора 5 мас. % Pd/Al₂O₃ [70].

Сравнительный анализ каталитической активности различных гетерогенных металлических катализаторов в дегидрировании системы ЖОНВ на основе пергидродибензилтолуол/дибензилтолуол показал, что наиболее перспективным является катализатор Pt/TiO₂ [78].

Гидроксильные группы и кислородные вакансии на поверхности подложки Al₂O₃ модифицировали традиционной плазменной обработкой и использовали для приготовления различных катализаторов Pt/Al₂O₃, которые применили в обратном гидрировании/дегидрировании дибензилтолуола [79]. Результаты исследований показали, что гидроксильные группы и кислородные вакансии на поверхности Al₂O₃ могут улучшить дисперсность платины, при этом гидроксильные группы способны также участвовать в передаче водорода, приводя не только к повышению гидрирующей и дегидрирующей активности катализатора, но и к снижению вклада побочных реакций и увеличению продолжительности жизненного цикла катализатора.

Катализаторы на основе двух благородных металлов Pt и Pd, нанесенных на SiO₂ и модифицированные подложки из угля (например, пористый углеродный материал *сибунит*, получаемый из промышленных марок технического углерода), благодаря легкой диффузии органических молекул в небольшие частицы катализаторов способны увеличивать активность реакций гидрирования трифенила и соответствующего дегидрирования

трициклогексана без протекания побочных реакций крекинга, гидрогенолиза, раскрытия кольца и коксообразования. Самым перспективным из них оказался платиновый катализатор Pt/Sibunit-ox на подложке из окисленного сибунита. Сообщается также об использовании сибунита в качестве каталитической подложки (катализатор 3% Pt/сибунит) при проведении гидрирования полиароматических соединений различной степени конденсации (бензол, бифенил, терфенил) с последующим дегидрированием полученных соединений (циклогексан, бициклогексил, пергидротерфенил) при температурах 260–340°C и объемной скорости жидкости 1 ч⁻¹ [80].

На гетерогенных катализаторах Pt/сибунит, нанесенных на нейтральные и частично окисленные подложки, при температуре 320°C и объемных скоростях до 1.5 ч⁻¹ изучено дегидрирование бициклогексана. Обнаружено, что окисленный сибунит является более эффективной подложкой в плане возможности повторного использования катализатора с сохранением конверсии и селективности (по сравнению с нейтральным носителем) [81]. Такие катализаторы обладают меньшей активностью, чем катализаторы на носителях с высокоразвитой поверхностью, однако отличаются важным технологическим достоинством – прочностью носителя к истиранию, что увеличивает жизненный срок катализатора.

Более высокая активность в реакциях дегидрирования (по сравнению с катализаторами на подложке из Al₂O₃) наблюдается у катализаторов, нанесенных на оксиды титана и лантана. Так, испытания платиновых катализаторов на носителе из TiO₂ различного фазового состояния (рутил-анатаз и анатаз) в реакции дегидрирования пергидрированного дибензилтолуола при 290°C показали, что катализатор Pt/TiO_{2ra} на основе структуры рутил-анатаз более активен, чем катализатор Pt/TiO_{2ana} на носителе со структурой анатаза, или чем катализатор Pt/Al₂O₃ на традиционном оксиде алюминия; при этом его активность почти равна активности платинового катализатора Pt/C на активированном угле [82].

В исследовании [83] синтезированы платиновые катализаторы с различной дисперсностью платины, нанесенные как на Al₂O₃ и SiO₂, так и на мезоструктурированные силикаты SBA-15 и MCM-48 с

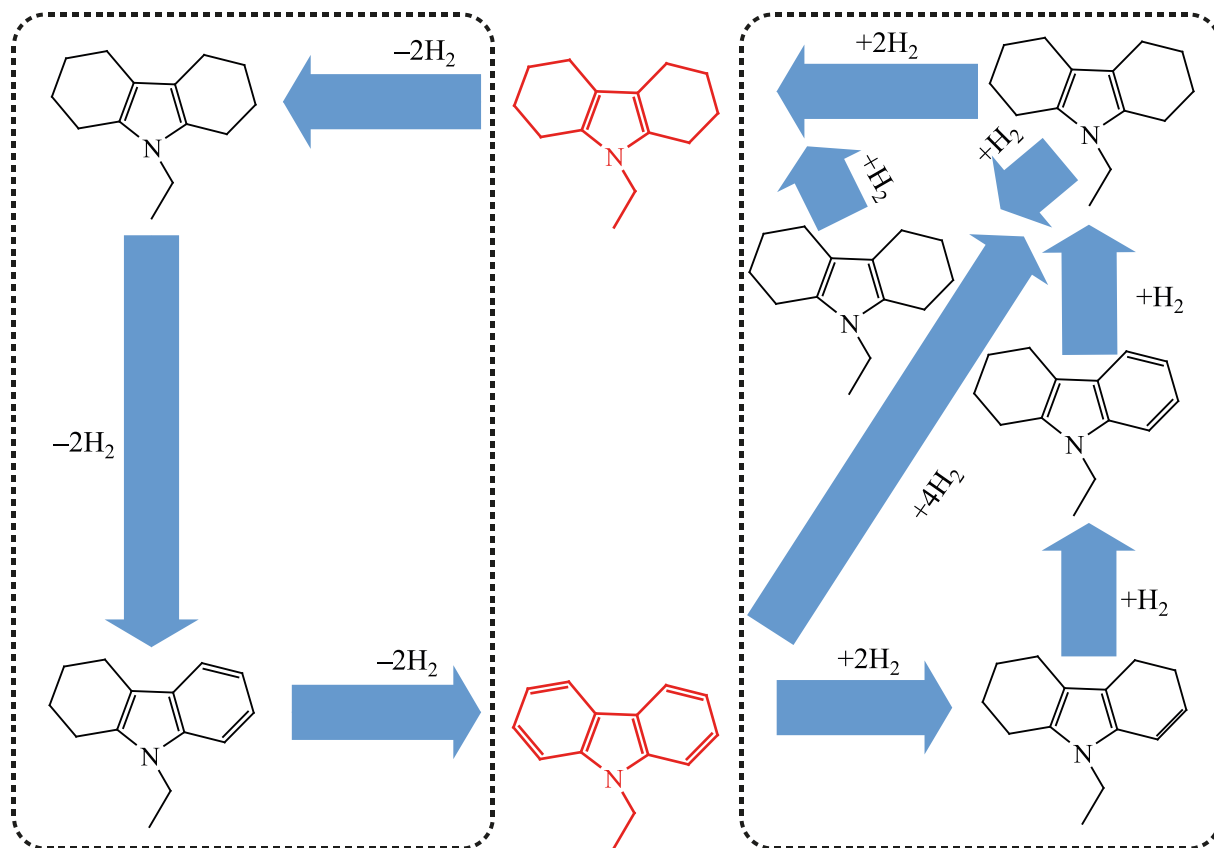


Рис. 2. Схема реакций гидрирования (справа) и дегидрирования (слева) в системе ЖОНВ на основе пары N-этилкарбазол/пергидро-N-этилкарбазол (по данным [84]).

регулярным каркасом в виде пчелиных сот и удельной поверхностью 800–850 и 1100 м²/г, соответственно. Обнаружено существенное влияние природы использованных подложек на формирование активных фаз на поверхности катализаторов; так, при изучении катализаторов в реакции дегидрирования декалина показано, что их активность снижалась в ряду: Pt/MCM-48 > Pt/SBA-15 > Pt/SiO₂ > Pt/Al₂O₃. Количество водорода, выделившегося из декалина в присутствии платинового катализатора на силикатной подложке Pt/MCM-48, составило 5.7 мас. %, что свидетельствует о перспективности его дальнейшего использования в технологиях ЖОНВ.

Результаты недавних исследований дегидрирования пергидро-N-этилкарбазола в присутствии катализаторов Pt/TiO₂ указывают на существование сильного электронного взаимодействия между Pt и подложкой TiO₂, способствующего формированию активных центров благодаря агрегации наноча-

стиц Pt, неравномерно осаждаемых на поверхности TiO₂. Так, при изучении хранения водорода в системе ЖОНВ на основе N-этилкарбазол/пергидро-N-этилкарбазол, были приготовлены катализаторы Pt/TiO₂ с содержанием платины от 0.5 до 5 мас. % и показано, что наибольшую каталитическую активность в дегидрировании пергидро-N-этилкарбазола проявляет катализатор Pt/TiO₂ с содержанием платины 1.0 мас. %, в присутствии которого при 190°C выделяется 5.75 мас. % водорода [84]. Предложен механизм, согласно которому дегидрирование является структурно-чувствительной реакцией, протекающей благодаря сильным взаимодействиям между Pt и подложкой из TiO₂, увеличивающим скорость лимитирующей стадии и в целом процесса дегидрирования. Схематично реакции гидрирования (справа) и дегидрирования (слева) в системе ЖОНВ на основе пары N-этилкарбазол/пергидро-N-этилкарбазол представлены на рис. 2.

При исследовании реакции гидрирования N-этилкарбазола в присутствии гетерогенных катализаторов на основе Pd и Ru, нанесенных на подложку из мезопористого MoO_3 , также была отмечена более высокая каталитическая активность по сравнению с катализаторами на традиционной подложке из Al_2O_3 [85]. Установлено, что в целом механизм гидрирования в присутствии катализаторов на такой подложке полностью отличается от механизма, свойственного традиционным катализаторам гидрирования на основе благородных металлов на других оксидных подложках. В присутствии уже небольшого количества Pd в составе катализатора на основе MoO_3 разрыв связей H–H в N-этилкарбазоле существенно ускоряется, приводя к увеличению скорости генерации водорода и повышению его концентрации в H_xMoO_3 , что улучшает эффективность таких катализаторов. Повышение температуры также способствует увеличению концентрации водорода в составе H_xMoO_3 .

В работе [86] изучено каталитическое дегидрирование пергидро-N-этилкарбазола в присутствии гетерогенных катализаторов, приготовленных из наночастиц Pd, нанесенных на разные подложки: Pd/C, Pd/ Al_2O_3 , Pd/ TiO_2 и Pd/ SiO_2 . Показана экстремальная зависимость активности катализатора от размера частиц Pd и увеличение каталитической активности при большой удельной площади поверхности. Среди всех изученных катализаторов лучшими показателями в дегидрировании пергидро-N-этилкарбазола обладал катализатор Pd/C, показавший 99.9%-ную конверсию и количество выделяемого водорода в размере 5.69 мас. % (при 180°C).

Модификация существующих катализаторов технологий ЖОНВ

Предпринимаются также попытки модификации уже известных катализаторов гидрирования/дегидрирования. Так, усовершенствована методика приготовления катализаторов Pt/ Al_2O_3 с помощью серосодержащего соединения, которая заключается в адсорбции серы на активных центрах платинового катализатора, отвечающих за протекание побочных реакций, и в их блокировке, что увеличивало активность и селективность катализатора [87]. Эффективность систем ЖОНВ всегда становится

компромиссом между емкостью хранения молекул водорода и стабильностью работы системы в условиях многочисленных циклов зарядки/разрядки. Например, в работе [88] при относительно низком давлении 1.5 МПа (вместо часто используемых 3–5 МПа) исследовано глубокое (до 98 %) гидрирование дибензилтолуола в присутствии коммерческого никелевого катализатора с содержанием Ni на уровне 50 мас. %; при этом дегидрирование пергидродибензилтолуола проводилось в присутствии платинового катализатора 1 мас. % Pt/ Al_2O_3 . Целью исследования было определение числа циклов, при которых молекула ЖОНВ остается толерантной к количеству побочных продуктов, образованных в каждом цикле гидрирования/дегидрирования. Для установления времени распада молекул ЖОНВ в указанных циклах проведено тестирование в стрессовых условиях. В частности, образование метана в газовой фазе увеличивалось в ряду: бензол < C21 < ксилол < C13–C15 < толуол < дибензилтолуол, что свидетельствует о стабильности систем ЖОНВ на основе дибензилтолуола (количество образованных в стрессовых условиях побочных продуктов составило всего 7 мол. %).

Авторами работы [89] изучена модификация строения каталитической поверхности платины и палладия с целью минимизации энергии первой стадии процесса дегидрирования пергидродибензилтолуола в составе ЖОНВ. При анализе атомов молекул Pt и Pd в кристаллографической плоскости (110) на каталитической поверхности были рассчитаны энергии адсорбции для пергидродибензилтолуола с вариантами удаления и без удаления атомов H на поверхностях Pt (110) и Pd (110). Обнаружено, что в обоих случаях адсорбция пергидродибензилтолуола и с удалением и без удаления атомов H энергетически возможна. На основе рассчитанных энергий активации показано, что каталитическая активность в дегидрировании выше, когда Pt, а не Pd, образует верхний слой каталитической поверхности, а поверхности с конфигурациями Pt–Pd–Pd и Pt–Pd–Pt так же каталитически активны, как и поверхность немодифицированной Pt.

Регенерация дезактивированных катализаторов систем ЖОНВ

Одна из серьезнейших проблем при реализации технологий ЖОНВ, особенно в крупном масштабе, –

потеря активности применяемых катализаторов дегидрирования в условиях длительной эксплуатации. Поэтому большое число исследований посвящено решению задач, связанных с дезактивацией катализаторов и способами их регенерации. Часто гетерогенные катализаторы быстро теряют свою активность из-за образования и отложения на их поверхности кокса. В этом случае для восстановления каталитической активности обычно применяют трехстадийный процесс: выжигание кокса → оксихлорирование → осернение, в результате чего активные центры катализатора постепенно высвобождаются от отложений кокса [90]. Для восстановления каталитической активности гетерогенных катализаторов дегидрирования в качестве одного из методов предлагается низкотемпературная регенерация катализатора обработкой озоном в среде сверхкритического диоксида углерода [91].

Дезактивация катализатора может происходить не только за счет образования и отложения кокса, но и в результате отравления нежелательными соединениями, адсорбирующимися на активных центрах катализатора, а также из-за спекания активных частиц катализатора и вымывания активного металла с подложки. Так, для снижения скорости дезактивации катализатора Pt/Al₂O₃, предназначенного для дегидрирования метилциклогексана в составе ЖОНВ, предлагается использовать особый микроструктурированный мембранный реактор [92]. Показано, что существенно замедлить образование кокса и скорость дезактивации катализаторов дегидрирования может дополнительная подпитка водородом и высокий уровень давления, создаваемого в таком реакторе. При этом дезактивированный катализатор можно регенерировать окислением на воздухе при высоких температурах около 400°C; тем не менее, с увеличением числа регенерационных циклов активность катализаторов снижается значительно быстрее.

Исследована также регенерация отработавших свой срок катализаторов в системе ЖОНВ на модельных и реальных платиновых катализаторах и предложен микроскопический механизм удаления продуктов разложения с активной поверхности катализаторов различного состава [93]. Показано, что восстановление катализаторов Pt/Al₂O₃ можно осуществлять окислительной регенерацией в мягких условиях (около 600 К) в самом аппарате

дегидрирования (степень и температурный режим процесса регенерации зависят от морфологии катализатора).

Отметим также, что катализаторы гидрирования/дегидрирования систем ЖОНВ можно использовать для проведения процессов в стандартных реакторах. Однако в некоторых случаях с целью достижения более высоких показателей активности и стабильности, особенно в условиях крупномасштабной реализации, необходимо создание новых конструкций реакционных аппаратов, в которых катализаторы смогут работать более эффективно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хранение водорода в среде жидких органических носителей водорода (ЖОНВ), основанное на обратимых каталитических реакциях гидрирования/дегидрирования, может обеспечивать высокую массовую и объемную плотность хранения водорода, небольшие технологические и инвестиционные риски и низкие капиталовложения. Тем не менее, промышленной реализации на практике такая концепция хранения водорода пока не получила (особенно в крупномасштабном исполнении) из-за ряда технических ограничений, в том числе связанных и с недостаточной стабильностью катализаторов дегидрирования [13, 94].

Для успешной коммерциализации технологий хранения водорода с использованием ЖОНВ необходимо создание высокоэффективных, активных, селективных и стабильных катализаторов гидрирования/дегидрирования с длительным жизненным циклом, которые обеспечат снижение термодинамических барьеров и достижение высоких скоростей дегидрирования при относительно низких температурах. В недавних работах показана возможность полной или частичной замены дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов на более дешевые аналоги, а также разработаны иные подходы для усовершенствования таких каталитических систем. Проведены исследования различных типов носителей для катализаторов гидрирования/дегидрирования, в том числе новых носителей с высокоразвитой поверхностью (например, на основе металлоорганических каркасов). При этом продолжают работы по созданию катализаторов и на основе традиционных носителей.

Такие катализаторы обладают меньшей активностью, чем катализаторы на носителях с высококоразвитой поверхностью, однако отличаются важным технологическим достоинством – прочностью носителя к истиранию, что увеличивает время жизни катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ИПХФ РАН 0089-2019-0018 (номер госрегистрации ААА-А-А19-119022690098-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

И.В. Седов заявляет о том, что он является зам. главного редактора журнала «Нефтехимия». И.А. Макарян заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Макарян Ирэн Арменовна, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0566-022X>

Седов Игорь Владимирович, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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>.
- Renewable hydrogen “already cost competitive”, says new research. March 15, 2019 by Jocelyn Timperley. URL: <https://energypost.eu/renewable-hydrogen-already-cost-competitive-says-new-research/>
- Nafchi F.M., Baniasadi E., Afshari E., Javani N. Performance assessment of a solar hydrogen and electricity production plant using high temperature PEM electrolyzer and energy storage // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 5820–5831. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.058>.
- Фатеев В.Н., Алексеева О.К., Коробцев С.В., Серегина Е.А., Фатеева Т.В., Григорьев А.С., Алиев А.Ш. Проблемы аккумулирования и хранения водорода // *Химия Problemert*. 2018. Т. 16. № 4. С. 453–483. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-4-453-483>
- Kikuchi Y., Ichikawa T., Sugiyama M., Koyama M. Battery-assisted low-cost hydrogen production from solar energy: Rational target setting for future technology systems // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 1451–1465. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.119>
- Niermann M., Drunert S., Bonhoff K., Kaltschmitt M. Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Techno-economic analysis of LOHCs in a defined process chain // *Energy Environ. Sci*. 2019. V. 12. P. 290–307. <https://doi.org/10.1039/C8EE02700E>
- Sadaghiani M.S., Mehrpooya M. Introducing and energy analysis of a novel cryogenic hydrogen liquefaction process configuration // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 6033–6050. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.136>
- Sreedhar I., Kamani K.M., Kamani B.M., Reddy B.M., Venugopal A. A Bird’s Eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage // *Renew. Sust. Energy Rev*. 2018. V. 91. P. 838–860. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.028>
- 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>
- Geburtig D., Preuster P., Bösmann A., Müller K., Wasserscheid P. Chemical utilization of hydrogen from fluctuating energy sources—Catalytic transfer hydrogenation from charged Liquid Organic Hydrogen Carrier systems // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 1010–1017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.013>
- 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. № 5. P. 4660–4680. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04278>
- Rivard E., Trudeau M., Zaghi K. Hydrogen storage for mobility: a review // *Materials*. 2019. V. 12. 1973. <https://doi.org/10.3390/ma12121973>
- Andersson J., Gronkvist S. Large-scale storage of hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 11901–11919. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>
- Crabtree R.H. Nitrogen-containing liquid organic hydrogen carriers: progress and prospects. *ACS Sustain // Chem. Eng*. 2017. V. 5. P. 4491–4498. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00983>
- Aakko-Saksa P.T., Cook C., Kiviahio J., Repo T. Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy. Review and discussion // *J. Power Sources*. 2018. V. 396. P. 803–823. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.011>
- 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>
17. *Hurskainen M., Ihonon J.* Techno-economic feasibility of road transport of hydrogen using liquid organic hydrogen carriers // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. № 56. P. 32098–32112. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.186>
 18. Safe and reliable: HySTOC's promise for the future of hydrogen supply. 1 July 2020. URL: <https://cordis.europa.eu/article/id/421415-safe-and-reliable-hystoc-s-promise-for-the-future-of-hydrogen-supply>.
 19. *Taube M., Rippin D.W.T., Cresswell D.L., Knecht W.* A system of hydrogen-powered vehicles with liquid organic hydrides // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1983. V. 8. P. 213–225.
 20. *Hull J.F., Himeda Y., Wang W.-H., Hashiguchi B., Periana R., Szalda D.J., Muckerman J.T., Fujita E.* Reversible hydrogen storage using CO₂ and a protonswitchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures // *Nat. Chem*. 2012. V. 4. P. 383–388. <https://doi.org/10.1038/nchem.1295>
 21. *Mellmann D., Sponholz P., Junge H., Beller M.* Formic acid as a hydrogen storage material – development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release // *Chem. Soc. Rev*. 2016. V. 45. P. 3954–3988. <https://doi.org/10.1039/c5cs00618j>
 22. *Heim L.E., Schlörer N.E., Choi J.-H., Prechtl M.H.G.* Selective and mild hydrogen production using water and formaldehyde // *Nat. Commun*. 2014. V. 5. P. 3621. <https://doi.org/10.1038/ncomms4621>
 23. *Trincado M., Sinha V., Rodriguez-Lugo R.E., Pribanic B., de Bruin B., Grutzmacher H.* Homogeneously catalysed conversion of aqueous formaldehyde to H₂ and carbonate // *Nat. Commun*. 2017. V. 8. P. 14990. <https://doi.org/10.1038/ncomms14990>
 24. *Lin L., Zhou W., Gao R., Yao S., Zhang X., Xu W., Zheng S., Jiang Z., Yu Q., Li Y.-W., Shi C., Wen X.-D., Ma D.* Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts // *Nature*. 2017. V. 544. P. 80–83. <https://doi.org/10.1038/nature21672>
 25. *Kothandaraman J., Kar S., Goepfert A., Sen R., Prakash G.K.S.* Advances in homogeneous catalysis for low temperature methanol reforming in the context of the methanol economy // *Top. Catal*. 2018. V. 61. P. 542–559. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0963-9>
 26. *Onishi N., Iguchi M., Yang X., Kanega R., Kawanami H., Xu Q., Himeda Y.* Development of effective catalysts for hydrogen storage technology using formic acid // *Advanced Energy Materials*. 2019. V. 9. № 23. Special Issue: Energy Research in AIST. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801275>
 27. *Müller K., Brooks K., Autrey T.* Hydrogen storage in formic acid: a comparison of process options // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 11. P. 12603–12611. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02997>
 28. *Verevkin S.P., Siewert R., Pimerzin A.A.* Furfuryl alcohol as a potential liquid organic hydrogen carrier (LOHC): Thermochemical and computational study // *Fuel*. 2020. V. 266. I 117067. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117067>
 29. *Li D., Zhang J., Liu Y., Yuan H., Chen Y.* Boron doped magnetic catalysts for selective transfer hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol // *Chem. Engineering Science*. 2021. V. 229. 116075. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.11.6075>
 30. *Yang M., Dong Y., Cheng H.S.* Hydrogenation kinetics of N-ethylcarbazole as a heteroaromatic liquid organic hydrogen carrier // *Advanced Materials Research*. 2014. V. 953-954. P. 981–984. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.953-954.981>
 31. *Yang M., Dong Y., Fei S., Pan Q., Ni G., Han C., Ke H., Fang Q., Cheng H.* Hydrogenation of N-propylcarbazole over supported ruthenium as a new prototype of liquid organic hydrogen carriers (LOHC) // *RSC Adv*. 2013. V. 3. P. 2487724881. <https://doi.org/10.1039/C3RA44760J>
 32. *Li L., Yang M., Dong Y., Mei P., Cheng H.* Hydrogen storage and release from a new promising liquid organic hydrogen storage carrier (LOHC): 2-methylindol // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 16129–16134. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.240>
 33. *Dong Y., Yang M., Yang Z., Ke H., Cheng H.* Catalytic hydrogenation and dehydrogenation of N-ethylindole as a new heteroaromatic liquid organic hydrogen carrier // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. P. 10918–10922. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.196>
 34. *Chen Z., Yang M., Zhu T., Zhang Z., Chen X., Liu Z., Dong Y., Cheng G., Cheng H.* 7-Ethylindole: a new efficient liquid organic hydrogen carrier with fast kinetics // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 12688–12696. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.088>
 35. *Klvana D., Chaouki J., Kusohorsky D., Chavarie C., Pajonk G.M.* Catalytic storage of hydrogen: Hydrogenation of toluene over a nickel/silica aerogel catalyst in integral flow conditions // *Appl. Catal*. 1988. V. 42. P. 121–130.
 36. *Itoh N., Xu W.C., Hara S., Sakaki K.* Electrochemical coupling of benzene hydrogenation and water electrolysis // *Catal. Today*. 2000. V. 56. P. 307–314. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00288-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00288-6)
 37. *Crabtree R.H.* Hydrogen storage in liquid organic heterocycles // *Energy & Environmental Science*. 2008. V. 1. № 1. P. 134–138. <https://doi.org/10.1039/B805644G>
 38. *Кустов Л.М., Каленчук А.Н., Богдан В.И.* Системы аккумулирования, хранения и выделения водорода //

- Успехи химии. 2020. Т. 89. № 9. С. 897–916. <https://doi.org/10.1070/RCR4940>
39. Rao P.C., Yoon M. potential liquid-organic hydrogen carrier (LOHC) systems: a review on recent progress // *Energies*. 2020. V. 13. № 22. 6040. <https://doi.org/10.3390/en13226040>
 40. Shimbayashi T., Fujita K. Metal-catalyzed hydrogenation and dehydrogenation reactions for efficient hydrogen storage // *Tetrahedron*. 2020. V. 76. № 11. I 130946. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.130946>
 41. Bourane A., Elanany M., Pham T.V., Katikaneni S.P. An overview of organic liquid phase hydrogen carriers // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. №. 48. P. 23075–23091. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.167>
 42. Brückner N., Obesser K., Bösmann A., Teichmann D., Arlt W., Dungs J., Wasserscheid P. Evaluation of industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems // *Chem. Sus. Chem.* 2014. V. 7. № 1. P. 229–235. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300426>
 43. Catalyst development for improved economic viability of LOHC technology. TOPIC ID: FCH-02-1-2020. European Commission. Funding & tender opportunities. URL: <https://ec.europa.eu/info/funding-tenders/opportunities/portal/screen/opportunities/topic-details/fch-02-1-2020>
 44. Yamaguchi R., Ikeda C., Takahashi Y., Fujita K.-I. Homogeneous catalytic system for reversible dehydrogenation-hydrogenation reactions of nitrogen heterocycles with reversible interconversion of catalytic species // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 8410–8412. <https://doi.org/10.1021/ja9022623>
 45. Wang Z., Belli J., Jensen C.M. Homogeneous dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers catalyzed by an iridium PCP complex // *Faraday Discuss.* 2011. V. 151. P. 297–305. <https://doi.org/10.1039/C1FD00002K>
 46. Boufaden N., Akkari R., Pawelec B., Fierro J.L.G., Zina M.S., Ghorbel A. Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene over partially reduced silica-supported Pt–Mo catalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2016. V. 420. P. 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.04.011>
 47. Jiang Z., Gong X., Wang B., Wu Z., Fang T. A experimental study on the dehydrogenation performance of dodecahydro-N-ethylcarbazole on M/TiO₂ catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 5. P. 2951–2959. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.236>
 48. Yang M., Dong Y., Fei S., Ke H., Cheng H. A comparative study of catalytic dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazole over noble metal catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 18976–18983. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.123>
 49. He Y., Song Y., Cullen D.A., Laursen S. Selective and stable non-noble-metal intermetallic compound catalyst for the direct dehydrogenation of propane to propylene // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 14010–14014. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05060>
 50. Shao Z., Li Y., Liu C., Ai W., Luo S.-P., Liu Q. Reversible interconversion between methanol-diamine and diamide for hydrogen storage based on manganese catalyzed (de)hydrogenation // *Nat Commun.* 2020. V. 11. I 591. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14380-3>
 51. Zell T., Langer R. Iron-catalyzed hydrogenation and dehydrogenation reactions with relevance to reversible hydrogen storage applications // *Recycl. Catal.* 2015. V. 2. P. 87–109. <https://doi.org/10.1515/recat-2015-0010>
 52. Ali A., Kumar U., Lee H.J. Catalytic hydrogenation and dehydrogenation performance of 9-ethylcarbazole as a liquid organic hydrogen carrier // *J. of Mechanical Science and Technology*. 2019. V. 33. P. 5561–5569. <https://doi.org/10.1007/s12206-019-1049-8>
 53. Yan J., Wang W., Miao L., Wu K., Chen G., Huang Y., Yang Y. Dehydrogenation of methylcyclohexane over PtSn supported on MgAl mixed metal oxides derived from layered double hydroxides // *Int. J. Hydrogen Energy* 2018. V. 43. P. 9343–9352. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.003>
 54. Usman M.R. The Catalytic Dehydrogenation of methylcyclohexane over monometallic catalysts for on-board hydrogen storage, production, and utilization // *Energy Sources Part A: Recovery*. 2011. V. 24. P. 2231–2238. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.565307>
 55. Ouma C.N.M., Modisha P.M., Bessarabov D. Catalytic dehydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier octahydroindole on Pt(111) surface: *Ab initio* insights from density functional theory calculations // *Applied Surface Science*. 2018. V. 471. P. 1034–1040. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.110>
 56. Alhumaidan F., Tsakiris D., Cresswell D., Garforth A. hydrogen storage in liquid organic hydride: selectivity of MCH dehydrogenation over monometallic and bimetallic Pt Catalysts // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2013. 38(32). P. 14010–14026. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.067>
 57. Zhu T., Yang M., Chen X., Dong Y., Zhang Z., Cheng H. A highly active bifunctional Ru–Pd catalyst for hydrogenation and dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers // *J. of Catalysis*. 2019. V. 378. P. 382–391. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.08.032>
 58. Wang B., Chang T.-Y., Jiang Z., Wei J.-J., Fang T. Component controlled synthesis of bimetallic PdCu nanoparticles supported on reduced graphene oxide for dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. V. 251. P. 261–272. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.071>

59. *Chen X., Li G., Gao M., Dong Y., Yang M., Cheng H.* Wet-impregnated bimetallic Pd–Ni catalysts with enhanced activity for dehydrogenation of perhydro-N-propylcarbazole // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. № 56. P. 32168–2178. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.162>
60. *Jiang Z., Gong X., Guo S., Bai Y., Fang T.* Engineering PdCu and PdNi bimetallic catalysts with adjustable alloying degree for the dehydrogenation reaction of dodecahydro-N-ethylcarbazole // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 2. P. 2376–2389. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.123>
61. *Kustov L.M., Tarasov A.L., Kirichenko O.A.* Microwave-activated dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazole over bimetallic Pd–M/TiO₂ catalysts as the second stage of hydrogen storage in liquid substrates // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 43. P. 26723–26729. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.009>
62. *Yu H., Yang X., Wu Y., Guo Y., Li S., Lin W., Li X., Zheng J.* Bimetallic Ru–Ni/TiO₂ catalysts for hydrogenation of N-ethylcarbazole: role of TiO₂ crystal structure // *J. of Energy Chemistry*. 2020. V. 40. P. 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.04.009>
63. *Modisha P., Gqogqa P., Garidzirai R., Ouma C.N.M., Bessarabov D.* Evaluation of catalyst activity for release of hydrogen from liquid organic hydrogen carriers // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 39. P. 21926–21935. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.212>
64. *Kothandaraman J., Kar S., Sen R., Goepfert A., Olah G.A., Prakash G.K.S.* Efficient Reversible Hydrogen Carrier system based on amine reforming of methanol // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 7. P. 2549–2552. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11637>
65. *Bonitatibus P.J.Jr., Chakraborty S., Doherty M.D., Siclovan O., Jones W.D., Soloveichik G.L.* Reversible catalytic dehydrogenation of alcohols for energy storage // *PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America)*. 2015. V. 112. № 6. P. 1687–1692. URL: <https://www.pnas.org/content/112/6/1687>
66. *Bernskoetter W.H., Hazari N.* Hydrogenation and dehydrogenation reactions catalyzed by iron pincer compounds. chapter in pincer compounds. 1st Edition. 2018. P. 111–131. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812931-9.000062> URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128129319000025>
67. *Xie Y., Hu P., Ben-David Y., Milstein D.* A Reversible liquid organic hydrogen carrier system based on methanol-ethylenediamine and ethylene urea // *Angewandte Chemie (International Edition)*. 2019. V. 58. № 15. P. 5105–5109. <https://doi.org/10.1002/anie.201901695>
68. *Yu H., Yang X., Jiang X., Wu Y., Chen S., Lin W., Wu Y., Xie L., Li X., Zheng J.* LaNi_{5.5} particles for reversible hydrogen storage in N-ethylcarbazole // *Nano Energy*. 2021. V. 80. I 105476. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105476>
69. *Peng L.S., Zheng S.X., Li L., Zhang L., Yang N., Xiong K., Chen H.M., Li J., Wei Z.D.* Chimney effect of the interface in metal oxide/metal composite catalysts on the hydrogen evolution reaction // *Appl Catal B Environ*. 2019. V. 245. P. 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.035>
70. *Ding C., Zhu T., Wang F., Zhang Z., Dong Y., Yang M., Cheng G., Ke H., Cheng H.* High active Pd@mil-101 catalyst for dehydrogenation of liquid organic hydrogen carrier // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. № 32. P. 16144–16152. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.081>
71. *Chen Z., Zhang M., Hua J., Yang M., Dong Y., Cheng H.* Remarkable activity of Pd catalyst supported on alumina synthesized via a hydrothermal route for hydrogen release of perhydro-N-propylcarbazole // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 15. P. 9718–9729. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.168>
72. *Cromwell D.K., Vasudevan P.T., Pawelec B., Fierro J.L.G.* Enhanced methylcyclohexane dehydrogenation to toluene over Ir/USY catalyst // *Catal. Today*. 2016. V. 259. P. 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.05.030>
73. *Manabe S., Yabe T., Nakano A., Nagatake S., Higo T., Ogo S., Nakai H., Sekine Y.* Theoretical investigation on structural effects of Pt–Mn catalyst on activity and selectivity for methylcyclohexane dehydrogenation // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 711. P. 73–76. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.09.026>
74. *Lee S., Lee J., Kim T., Han G., Lee J., Lee K., Bae J.* Pt/CeO₂ catalyst synthesized by combustion method for dehydrogenation of perhydro-dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier: Effect of pore size and metal dispersion // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 7. P. 5520–5529. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.038>
75. *Kwak Y., Moon S., Ahn Ch., Kim A-R., Park Y., Kim Y., Sohn H., Jeong H., Nam S.W., Yoon Ch.W., SukJo Y.* Effect of the support properties in dehydrogenation of biphenyl-based eutectic mixture as liquid organic hydrogen carrier (LOHC) over Pt/Al₂O₃ catalysts // *Fuel*. 2021. V. 284. P. 119285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119285>
76. *Yang X., Wu Y., Yu H., Sun M., Zheng J., Li X., Lin W., Wu Y.* A YH₃ promoted palladium catalyst for reversible hydrogen storage of N-ethylcarbazole // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. № 58. P. 33657–33662. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.043>
77. *Wang B., Yan T., Chang T., Wei J., Zhou Q., Yang S., Fang T.* Palladium supported on reduced graphene oxide as a high-performance catalyst for the dehydrogenation

- of dodecahydro-N-ethylcarbazole // *Carbon*. 2017. V. 122. P. 9–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.021>
78. *Palkovits R., Artz J., Chen X.* A study on the dehydrogenation of loaded liquid organic hydrogen carriers (LOHC) with heterogeneous catalysts // *Chemie Ingenieur Technik*. 2018. V. 90. № 9. P. 1171–1171. <https://doi.org/10.1002/cite.201855087>
 79. *Shi L., Zhou Y., Qi S., Smith K.J., Tan X., Yan J., Yi C.* Pt Catalysts supported on H₂ and O₂ plasma-treated Al₂O₃ for hydrogenation and dehydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier pair dibenzyltoluene and perhydrodibenzyltoluene // *ACS Catal.* 2020. V. 10. № 18. P. 10661–10671. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03091>
 80. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M.* Dehydrogenation of polycyclic naphthenes on a Pt/C catalyst for hydrogen storage in liquid organic hydrogen carriers // *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 169. P. 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.09.023>
 81. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M.* Effect of surface hydrophilization on Pt/sibunit catalytic activity in bicyclohexyl dehydrogenation in hydrogen storage application // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. № 12. P. 6191–6196. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.121>
 82. *Aakko-Saksa P.T., Vehkamäki M., Kemell M., Keskiäli L., Simell P., Reinikainen M., Tapper U., Repo T.* Hydrogen release from liquid organic hydrogen carriers catalysed by platinum on rutile-anatase structured titania // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 1657–1660. <https://doi.org/10.1039/c9cc09715e>
 83. *Martynenko E.A., Pimerzin A.A., Savinov A.A., Verevkin S.P., Pimerzin A.A.* Hydrogen release from decalin by catalytic dehydrogenation over supported platinum catalysts // *Topics in Catalysis*. 2020. V. 63. P. 178–186. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01228-9>
 84. *Gong X., Jiang Z., Fang T.* Enhancing selectivity and reducing cost for dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole by supporting platinum on titanium dioxide // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. № 11. P. 6838–6847. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.203>
 85. *Fei S., Han B., Li L., Mei P., Zhu T., Yang M., Cheng H.* A study on the catalytic hydrogenation of N-ethylcarbazole on the mesoporous Pd/MoO₃ catalyst // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 41. P. 25942–25950. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.204>
 86. *Feng Z., Chen X., Bai X.* Catalytic dehydrogenation of liquid organic hydrogen carrier dodecahydro-N-ethylcarbazole over palladium catalysts supported on different supports // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. V. 27. P. 36172–36185. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09698-w>
 87. *Auer F., Blaumeiser D., Bauer T., Bösmann A., Szesni N., Libuda J., Wasserscheid P.* Boosting the activity of hydrogen release from liquid organic hydrogen carrier systems by sulfur-additives to Pt on alumina catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 3537–3547. <https://doi.org/10.1039/C9CY00817A>
 88. *Modisha P., Bessarabov D.* Stress tolerance assessment of dibenzyltoluene-based liquid organic hydrogen carriers // *Sustainable Energy Fuels*. 2020. V. 4. P. 4662–4670. <https://doi.org/10.1039/D0SE00625D>
 89. *Ouma C.N.M., Modisha P.M., Bessarabov D.* Catalytic dehydrogenation onset of liquid organic hydrogen carrier, perhydro-dibenzyltoluene: The effect of Pd and Pt subsurface configurations // *Computational Materials Science*. 2020. V. 172. 109332. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109332>
 90. *Романовский Р.В., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Иванов С.Ю.* Совершенствование режимов эксплуатации платиновых катализаторов дегидрирования парафинов C₉–C₁₄ на основе учета физико-химических закономерностей процесса // *Катализ в промышленности*. 2013. № 4. С. 42–51.
 91. *Lokteva E.S., Lazhko A.E., Golubina E.V., Timofeev V.V., Naumkin A.V., Yagodovskaya T.V., Gaidamaka S.N., Lunin V.V.* Regeneration of Pd/TiO₂ catalyst deactivated in reductive CCl₄ transformations by the treatment with supercritical CO₂, ozone in supercritical CO₂ or oxygen plasma // *J. Supercrit. Fluid.* 2011. V. 58. № 2. P. 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.018>
 92. *Kreuder H., Müller C., Meier J., Gerhards U., Dittmeyer R., Pfeifer P.* Catalyst development for the dehydrogenation of MCH in a microstructured membrane reactor – For heat storage by a liquid organic reaction cycle // *Catalysis Today*. 2015. V. 242. Part A. P. 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.029>
 93. *Amende M., Kaftan A., Bachmann P., Brehmer R., Preuster P., Koch M., Wasserscheid P., Libuda J.* Regeneration of LOHC dehydrogenation catalysts: In-situ IR spectroscopy on single crystals, model catalysts, and real catalysts from UHV to near ambient pressure // *Applied Surface Science*. 2016. V. 360. Part B. P. 671–683. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.045>
 94. *Макарян И.А., Седов И.В., Максимов А.Л.* Хранение водорода с использованием жидких органических носителей // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93. Вып. 12. С. 1716–1733 [*Makaryan I.A., Sedov I.V., Maksimov A.L.* Hydrogen storage using liquid organic carriers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. P. 1815–1830. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120034>]