

ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ (обзор)

© И. А. Макарян¹, И. В. Седов^{1,2*}, А. Л. Максимов^{2,3}

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

³ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

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

Поступила в Редакцию 30 сентября 2020 г.

После доработки 2 октября 2020 г.

Принята к публикации 5 ноября 2020 г.

Представлен обзор литературных данных по экспериментальным и теоретическим исследованиям систем долговременного хранения и транспортировки водорода на основе жидких органических носителей водорода, работающих в циклах гидрирование–дегидрирование. Проведен сравнительный анализ водородной емкости и условий проведения реакций гидрирования и дегидрирования различных классов органических соединений, используемых в качестве носителей водорода (циклоалканы, полициклические алканы, углеводороды, содержащие гетероатомы, и др.), а также катализаторов (гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов) и конструкций реакторов (в том числе с применением протонообменных мембран), использующихся для эффективного и селективного дегидрирования органических носителей водорода.

Ключевые слова: водород; водородная энергетика; хранение водорода; жидкие органические носители водорода

DOI: 10.31857/S0044461820120038

Введение

Водородная энергетика как новая отрасль мировой энергетической системы возникла в качестве альтернативы традиционным отраслям энергетики, использующим в качестве основных энергоносителей продукты переработки углеводородного сырья (нефть и природный газ). Переход к водородной энергетике предполагает использование водорода в качестве средства для аккумуляции, транспортировки и генерации энергии [1]. Согласно прогнозам аналитической компании Persistence Market Research, в

период 2017–2025 гг. среднегодовой рост мирового рынка энергетического водорода составит 6.1% и к концу 2025 г. стоимость рынка достигнет 200 млрд \$ (в 2017 г. этот показатель составлял 130 млрд \$).*

Энергетические системы, использующие водород в качестве энергоносителя, являются привлекательными с технологической и экологической точки зрения, так как по сравнению с другими видами то-

* <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/hydrogen-market.asp>

плив водород обладает большей удельной энергией ($119 \text{ кДж}\cdot\text{г}^{-1}$ при н. у.), при этом при его сгорании не образуются парниковые газы. Главная проблема успешного развития водородной энергетики связана с созданием эффективных и безопасных технологий его хранения и транспортировки [2, 3], что является достаточно непростой задачей, так как водород при охлаждении вплоть до сверхнизких температур остается в газообразном состоянии. Низкая плотность газообразного водорода ограничивает количество энергии, которая может быть запасена в единице объема, и является причиной высокой себестоимости водородной инфраструктуры.

Практика и методы хранения и транспортировки водорода для узкоспециальных маломасштабных областей использования были разработаны в XX веке, однако возникновение и развитие глобальной водородной энергетики и мирового рынка водорода потребует новых технологических решений, применимых для крупномасштабной инфраструктуры и логистики. Для каждого из способов транспортировки водорода характерны свои энергозатраты, технологические преимущества и меры безопасности, поэтому при реализации конкретных инфраструктурных проектов нужно подбирать оптимальные для всей логистической цепочки технологии. При работе с водородом часто неприменимы материалы и технологии, используемые при транспортировке и хранении других газов, в том числе природного газа (используемые для строительства газопроводов стали подвергаются так называемому «водородному охрупчиванию», что приводит к их разрушению), поэтому существующие газопроводы не могут быть использованы при создании водородной инфраструктуры.

Таким образом, одной из важнейших задач является создание инфраструктуры транспортировки и хранения водорода, которая требует разработки новых энергоэффективных и безопасных технологий. В настоящее время реализуются различные проекты по созданию таких технологий: например, с 2013 г. действует и выполняется программа Международного агентства энергии (International Agency of Energy, IAE) International Energy Agency Task 32: Hydrogen-Based Energy Storage.* В задачу исследований по этой программе входит создание материалов для хранения водорода, в том числе пористых материалов, жидких носителей водорода, сложных гидридов, интерметаллических гидридов, а также разработка технологий электрохимического хранения энергии, термического хранения энергии и водородных энергетических си-

стем. Проект предусматривает также рассмотрение других тенденций развития исследований на ближайшие годы.

Большое внимание в настоящее время уделяется таким системам хранения водорода, в которых в качестве носителей используются жидкости или легко сжижаемые газы, например аммиак и органические соединения, легко вступающие в обратимые реакции гидрирования/дегидрирования [4–7].

Цель обзора — обобщение и сравнительный анализ научных достижений в области создания высокоэффективных носителей водорода, преимущественно основанных на жидких органических соединениях.

Способы хранения водорода

Исходя из характера взаимодействия водорода со средой системы хранения, технологии его хранения можно условно разделить на три основные группы (табл. 1).

В настоящее время разработаны и создаются различные способы хранения водорода, каждый из которых характеризуется количеством водорода, запасаемым в единице массы или объема среды хранения, временем запасаения и выделения водорода, стоимостью транспортировки водорода [8–11]. Эти характеристики влияют на выбор применения различных способов для различных условий. Например, с точки зрения стоимости транспортировки жидкий водород более подходит для перевозки на дальние расстояния, сжатый газообразный водород — для более коротких расстояний в небольших количествах, тогда как трубопроводы предпочтительны для больших объемов водорода.

Так как водород имеет низкую объемную плотность энергии (1 кг водорода при нормальных условиях занимает объем более 11 м^3), то в целях хранения и транспортировки его следует сжимать. Водород традиционно хранят следующими способами:

— сжатый газообразный водород в стальных газовых баллонах ($T = 300 \text{ К}$, $P \leq 200 \text{ бар}$) или других резервуарах;

— жидкий водород в дьюаровских сосудах ($T = 20.4 \text{ К}$), стационарных и транспортных криогенных контейнерах.

В работе [12] проведен термодинамический анализ процессов запасаения водорода при температуре окружающей среды, включая сжатие водорода в газообразном состоянии, сжижение водорода и частичное сжижение водорода под давлением. Показано, что при частичном сжижении под давлением можно достичь высокой плотности хранения и низкого расхода

* <http://ieahydrogen.org/Activities/Task-32.aspx>

Таблица 1

Классификация методов хранения водорода по характеру взаимодействия его со средой хранения

Характер взаимодействия водорода со средой хранения	Метод хранения
Физическое	В сжатом газообразном виде (в баллонах под давлением) В жидком виде (в криоёмкостях)
Физико-химическое	В виде металлгидридов (в баллонах под давлением)
Химическое	В виде жидких органических носителей водорода (в ёмкостях при нормальных условиях) В виде аммиака (в баллонах или криоёмкостях)

энергии. При этом рекомендуется поддерживать температуру в интервале 35–110 К и давление в интервале 5–70 МПа, так как при этих условиях достигается высокая степень конверсии *орто*-водорода в *пара*-водород. При этих условиях плотность водорода составляет $71.5 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, а отношение плотности водорода к затраченной на сжатие электроэнергии находится в диапазоне $1.50\text{--}2.30 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{кВт}^{-1}$.

Хранение возможно в системах, в которых молекула водорода может абсорбироваться в материале хранения за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, при этом в качестве абсорбентов обычно используют активированный уголь, цеолиты, металлоорганические каркасные материалы, углеродные наноструктуры (нанотрубки, фуллерены). Носителями водорода могут являться металлгидриды, представляющие собой гидриды металлов, сплавов, интерметаллических соединений и композитов в твердом виде. Твердые металлгидриды и интерметаллические соединения способны поглощать и отдавать при нагревании до нескольких сотен объемов водорода на единицу массы. Краткий обзор литературных данных по изучению металлгидридов в качестве веществ-носителей в системах хранения водорода и результаты исследований в этой области представлены в работе [13]. Основное внимание уделяется корректному выбору металлгидридного материала на основе интерметаллических соединений типа AB_5 и AB_2 исходя из анализа свойств давление–состав–температура этих соединений в системах с газообразным H_2 .

Для хранения водорода необходимы гидриды с высокой массовой сорбционной способностью, состоящие помимо водорода из легких элементов, таких как щелочные или щелочноземельные металлы (ионные гидриды LiH , NaH , CaH_2). Наиболее привлекателен гидрид магния (MgH_2), так как запасы магния велики, его реакционная способность низка, а емкость хранения водорода при его использовании высока (7.6 мас%). Энтальпия адсорбции/десорбции водо-

рода на MgH_2 составляет $76 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что препятствует его использованию при температурах, близких к температуре окружающей среды. Предпринимаются попытки снижения этого ограничения различными путями, в том числе с использованием MgH_2 в виде частиц малого размера (наночастицы) или его смешением с другими соединениями (Mg_2Ni , Mg_2Si).

Водород можно хранить в ковалентно связанном виде в химических соединениях различного состава, которые при определенных условиях могут выделять водород (каталитическое разложение аммиака при $800\text{--}900^\circ\text{C}$; обратимое гидрирование ненасыщенных углеводородов). Органические соединения для хранения водорода в нормальных условиях находятся в жидком состоянии, что значительно упрощает их транспортировку и хранение, а также тепло- и массоперенос при обратимых процессах каталитического гидрирования/дегидрирования.

Основное преимущество хранения и транспортировки водорода в химически связанном состоянии — высокое объемное ($\sim 100 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) и массовое (17.7 мас%) содержание водорода. Главный недостаток — ограничения многократного повторного использования таких систем. Соединениями с высоким содержанием водорода являются аммиак, метанол и уксусная кислота (которые относятся к крупнотоннажным продуктам, получаемым на основе природного газа, со сложившейся инфраструктурой обращения и транспортировки, которую можно использовать в водородной экономике), а также жидкие органические носители водорода.

В обзоре [14] анализируются системы хранения водорода, предназначенные для его транспортировки (табл. 2). При транспортировке мобильная процедура дозаправки топливом должна осуществляться быстро и безопасно, а масса и размеры системы хранения должны быть небольшими.

В настоящее время практическое применение большинства разработанных и разрабатываемых систем хранения водорода ограничено недостаточно вы-

Таблица 2
Характеристики методов хранения водорода (по данным [14])

Метод хранения	Массовое содержание водорода, мас%	Объемная плотность энергии, МДж·л ⁻¹	Температура, К	Давление, бар
В сжатом газообразном виде (в баллонах под давлением)	6.7	4.9	293	700
В жидком виде (в криоёмкостях)	7.5	6.4	20	0
В частично сжатом виде под давлением	5.4	4.0	40–80	300
В адсорбированном виде на металлоорганических каркасных структурах	4.5	7.2	78	20–100
В адсорбированном виде на углеродных наноструктурах	2.0	5.0	298	100
В виде металлгидридов	7.6	13.2	260–425	20
В виде металлоборгидридов	14.9–18.5	9.8–17.6	130	105
В виде органических соединений (жидкие органические носители водорода)	8.5	7	293	0

сокими показателями массовой и объемной плотности водорода, высокоэнергетической термодинамикой и медленной кинетикой происходящих процессов, что обуславливает необходимость продолжения поиска новых систем хранения водорода с улучшенными характеристиками.

Жидкие органические носители водорода

Жидкие органические носители водорода (ЖОНВ) впервые упоминаются в литературе еще в начале 1980-х годов. ЖОНВ представляют собой материалы, которые могут вступать в обратимые реакции дегидрирования/гидрирования, при этом они находятся в жидком состоянии как в гидрированной, так и дегидрированной форме [15]. ЖОНВ обладают существенными преимуществами перед другими способами запасаения водорода, в том числе глубиной протекания процессов запасаения и выделения водорода, высоким массовым и объемным содержанием водорода и низкими вероятностями технологических и инвестиционных рисков, обеспеченными совместимостью с существующей транспортной инфраструктурой.

Работы по изучению ЖОНВ как эффективных систем хранения водорода широко представлены в литературе [16–24]. Необходимо отметить, что большинство исследований систем хранения ЖОНВ осуществлено в лабораторных условиях, а созданные экспериментальные образцы систем хранения пока не прошли технологическую отработку.

В табл. 3 приводится сравнение трех потенциальных методов хранения водорода, проведенное на

основании данных, приведенных в работе [25]. Как следует из представленных данных, система ЖОНВ является наиболее эффективной.

Главной целью разработчиков ЖОНВ является создание систем на основе недорогих и доступных органических соединений с высокой емкостью хранения и выделения водорода; возможность использования в относительно мягких условиях одного и того же катализатора в реакциях гидрирования и дегидрирования; совместимость с существующей инфраструктурой транспортировки и заправки. Запасание водорода в таких системах осуществляется посредством экзотермической реакции гидрирования, проводимой при высоком давлении (20 атм), а выделение водорода — посредством эндотермической реакции дегидрирования, проводимой при более низком (5 атм) давлении [26].

Вопросы транспортировки и хранения водорода в системах ЖОНВ детально рассмотрены в работах [27–32]. Пример организации процесса транспортировки и хранения водорода, полученного методом электролиза воды, с использованием системы хранения ЖОНВ приводится на схеме.

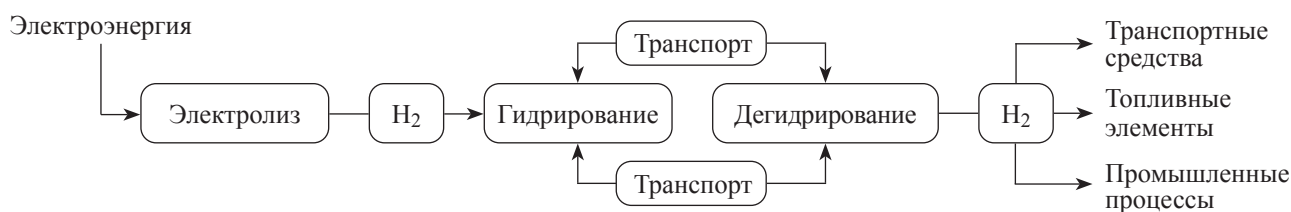
Полученный электролизом воды водород немедленно используется для гидрирования ненасыщенных молекул ЖОНВ, а получаемые при этом насыщенные органические молекулы могут длительное время храниться при нормальных условиях без каких-либо потерь энергии. После этого систему, содержащую водород в виде насыщенных молекул, транспортируют (автомобильным, железнодорожным, морским транспортом или по существующим трубопроводам

Таблица 3

Сравнение методик хранения водорода в виде гидрированной формы жидких органических носителей водорода, жидкого водорода и аммиака (по данным [25])

Характеристика	Жидкие органические носители водорода	Жидкий H ₂	Аммиак (NH ₃)
Способ применения	Дегидрирование и очистка с последующим использованием в топливных элементах	Прямое использование в топливных элементах	Дегидрирование и очистка с последующим использованием в топливных элементах; непосредственное использование в топливных элементах
Инфраструктура	Возможность использования существующей инфраструктуры для жидких углеводородов (бензина)	Требуется разработка инфраструктуры для крупномасштабного применения	Возможность использования существующей инфраструктуры для пропана
Температура самовоспламенения фазы хранения	~283°C	535°C	651°C
Преимущества	Возможность хранения в жидкой форме (минимум потерь при транспортировке); использование существующей инфраструктуры и нормативов хранения	Высокая чистота; не требуются дегидрирование и очистка	Самый дешевый носитель энергии; возможно прямое использование; эксплуатация существующей инфраструктуры и нормативов хранения
Недостатки	Необходим источник тепла для дегидрирования; 30% энергии H ₂ используется при дегидрировании; малое количество циклов запасаения	Необходимы очень низкие температуры (-250°C), 45% энергии H ₂ идет на сжижение; сложность длительного хранения	Необходима специальная обработка технологического оборудования из-за резкого запаха и токсичности; 13% энергии H ₂ поглощается при дегидрировании и очистке
Стадия разработки	Демонстрационная стадия	Малый масштаб — применено на практике; крупный масштаб — стадия разработки	Стадия научно-исследовательских работ; вхождение в демонстрационную стадию
Перспективы развития	Повышение эффективности дегидрирования; новые катализаторы дегидрирования и гидрирования	Повышение эффективности сжижения; необходима разработка и утверждение нормативов по транспортировке и хранению	Топливные элементы на основе NH ₃ ; повышение энергетической эффективности синтеза системы хранения

Схема транспортировки и хранения водорода в системе с жидким органическим носителем



для сырой нефти) к потребителям энергии, где насыщенные молекулы ЖОНВ подвергают дегидрированию с получением газообразного водорода, который затем используется для получения энергии.

Широко изучаются возможности получения и эффективного хранения водорода непосредственно на борту различных транспортных средств [33–36]. Поскольку мощности генерации на основе возобновляемых источников энергии имеют сезонные зависимости, возникает необходимость сезонного запаса водорода, например в виде гидрированной формы ЖОНВ [37]. Авторами цитируемого исследования разработана модель для расчета стоимости расхода энергии и процесса выделения парниковых газов при получении водорода из ЖОНВ для топливных элементов на борту транспортных средств. Показано, что технология хранения с использованием ЖОНВ наиболее перспективна с экономической точки зрения. В работе [38] также рассматриваются вопросы рецикла отходов ЖОНВ, что является важным для создания коммерчески привлекательных технологий хранения водорода полного цикла.

Вещества-носители для систем хранения водорода. Основными веществами-носителями водорода в системах с ЖОНВ часто являются ароматические соединения. В качестве первых ЖОНВ использовались циклические алканы — циклогексан, метилциклогексан и декалин, которые подвергаются дегидрированию в соответствующие ароматические соединения

в присутствии платиновых катализаторов при температурах 300–350°C [3, 39]. Такие системы способны выделять до 6 мас% водорода и привлекательны тем, что их основные органические компоненты являются коммерчески доступными промышленными продуктами. Реакционный маршрут метилциклогексан–толуол является одним из наиболее известных циклов ЖОНВ благодаря обратимости, высокой селективности и отсутствию канцерогенных продуктов (массовое содержание водорода составляет 6.1 мас%, а объемное — 47.0 кг H₂/м³). В целом исследования процессов с использованием циклогексановых ЖОНВ были направлены на снижение температуры дегидрирования путем модификации молекулы ЖОНВ для снижения энтальпии реакции и поиск более активных, стабильных и доступных катализаторов дегидрирования взамен дорогих катализаторов на основе благородных металлов.

Разработаны другие вещества-носители для применения в системах ЖОНВ, имеющие хорошие перспективы практического использования, например, бензилтолуол и дибензилтолуол [34], амины на основе боранов [40], метилциклогексан [41] и другие соединения. Основные физические свойства некоторых из изученных веществ-носителей [42] представлены в табл. 4.

В процессе гидрирования и дегидрирования этилкарбазола образуются промежуточные соединения разной степени гидрирования:

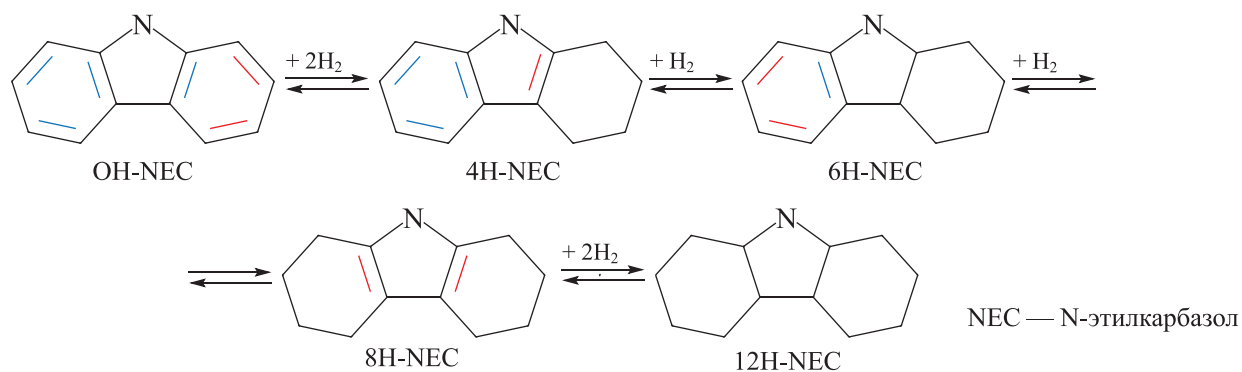


Таблица 4

Физические свойства ряда веществ-носителей в составе ЖОНВ (по данным [42])

Носитель	Температура плавления, К	Температура кипения, К	Массовое содержание водорода, %
Циклогексан	279.65	353.85	7.2
Метилциклогексан	146.55	374.15	6.2
<i>цис</i> -Декалин	230.15	466.15	7.3
<i>транс</i> -Декалин	242.75	458.15	7.3
Карбазол	517.95	628.15	6.7
Этилкарбазол	341.15	463.15	5.8

При этом установлено, что их содержание в продуктах гидрирования/дегидрирования зависит как от времени протекания реакции, так и от свойств катализатора [43, 44].

Показано, что гидрированная форма системы ЖОНВ на основе дибензилтолуол–пергидродибензилтолуол может применяться в качестве источника водорода при гидрировании толуола и служить модельной системой для изучения возможности реализации процесса полного цикла [23]. Проведенные эксперименты по изучению равновесия процесса с использованием пергидродибензилтолуола и толуола в соотношении 1:3 (т. е. в стехиометрическом соотношении относительно H_2) показали конверсию исходного компонента выше 60% при температуре 270°C. В экспериментах использовались гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов Pd, Pt и Ru и строго выдерживались одинаковые условия проведения реакции: отношение толуола к металлу составляло 400. Наилучшие показатели конверсии толуола (89% за 1 ч и 99% за 5 ч) получены с использованием катализатора Pt/Al₂O₃, а рутенийсодержащий катализатор показал наименьшую активность.

В работе [45] в качестве ЖОНВ также использовалась система дибензилтолуол–пергидробензилтолуол. Показано, что проведение гидрирования и дегидрирования в одном реакторе в присутствии одного и того же катализатора увеличивает эффективность полного

цикла запасаения/выделения водорода. Определены оптимальные температуры проведения процессов гидрирования/дегидрирования (140°C для гидрирования и 270°C для дегидрирования). При этом полное время гидрирования составило 35 мин, а дегидрирование в течение 180 и 300 мин протекало на 56.5 и 60.1% соответственно. Из испытанных платиновых катализаторов на различных носителях наиболее эффективным оказался катализатор 3 мас% Pt/Al₂O₃. Циклическое тестирование системы выявило сохранение эффективности хранения водорода на уровне 84.6% от начальной после пяти циклов испытаний. Изученная система имела высокую термическую стабильность и оказалась эффективной в условиях непрерывной стационарной работы.

Сравнительные данные характеристик ряда систем ЖОНВ рассмотрены в [46] (табл. 5). Несмотря на низкие массовые и объемные содержания водорода, авторами сделан вывод о том, что система метилциклогексан–толуол имеет существенные преимущества перед остальными для промышленного использования.

В [47] сообщалось о перспективном носителе 2-метилиндоле, плотность хранения водорода в котором составляет 5.76 мас% при более умеренных условиях проведения процессов гидрирования/дегидрирования относительно известных ЖОНВ. Так, в работе [48] исследован 1,2-диметилиндол, который способен хранить до 5.23 мас% водорода и харак-

Таблица 5

Сравнение потенциалов использования различных систем хранения водорода с жидкими органическими носителями (по данным [46])

Характеристика	Система			
	толуол–метилциклогексан	нафталин–декалин	бензол–циклогексан	дибензилтолуол–пергидродибензилтолуол
Фазовое состояние системы при обычных условиях	Жидкость	Двухфазная система твердое вещество/жидкость	Жидкость	Жидкость
Гидрирование				
Температура, °C	200–300	150–250	150–250	180
Давление, бар	10–50	20–50	10–50	10–50
Объемная плотность H ₂ , кг H ₂ /м ³	47.4	65.4	55.9	57
Массовая плотность H ₂ , мас%	6.16	7.29	7.2	6.2
Энтальпия реакции, кДж·моль ⁻¹	204.8	319.6 (<i>цис</i>) 332.5 (<i>транс</i>)	205.9	588.5
Дегидрирование				
Температура, °C	250–350	300–350	330	260–320
Давление, бар	1–5	1–4	1–4	1–5

теризуется температурой плавления 55°C и температурой кипения 260°C. Полного гидрирования и дегидрирования этого соединения можно достичь в мягких условиях за относительно короткое время, при этом гидрирование 1,2-диметилиндола протекает по уравнению реакции первого порядка с кажущейся энергией активации 85.1 кДж·моль⁻¹, а дегидрирование полностью гидрированного продукта октагидро-1,2-диметилиндола легко осуществляется на катализаторе 5 мас% Pd/Al₂O₃ при 170–200°C с кажущейся энергией активации 111.9 кДж·моль⁻¹.

Изучение циклов каталитического гидрирования/дегидрирования N-этилиндола в качестве ЖОНВ описано в работе [49]. N-Этилиндол, продукты его гидрирования при комнатной температуре представляют собой жидкости. В такой системе хранения можно добиться полного протекания реакций гидрирования и дегидрирования в относительно мягких условиях. Гидрирование N-этилиндола осуществлялось в присутствии катализатора 5 мас% Ru/Al₂O₃ в интервале температур 160–190°C при давлении 9 МПа. Процесс протекает постадийно: N-этилиндол → 2Н-N-этилиндол → 4Н-N-этилиндол → 8Н-N-этилиндол с быстрым поглощением образующихся промежуточных продуктов. Обратный процесс дегидрирования октагидро-N-этилиндола проводился в присутствии катализатора 5 мас% Pd/Al₂O₃ в том же температурном диапазоне. При этом достигалось полное дегидрирование вещества, а выделяемый при этом водород имел высокую степень чистоты. Полученные результаты позволили авторам предложить N-этилиндол в качестве нового перспективного ЖОНВ.

Осуществлено экспериментальное и модельное теоретическое исследование таких перспективных веществ-носителей в составе систем ЖОНВ, как N-фенилкарбазол [50], фурфуроловый спирт [51] и дифениловый эфир с ароматическими заместителями [52]. Были изучены термодинамические свойства указанных веществ-носителей, энтальпии их образования, энтальпии сублимации и парообразования, а также дана оценка энергетических показателей обратимых реакций гидрирования/дегидрирования.

Чистота водорода, выделяемого из ЖОНВ, является важным технологическим параметром при создании промышленных систем хранения [53]. В работе [54] детально анализируется чистота водорода, выделяемого при дегидрировании пергидродибензилтолуола. Показано, что высокочистый водород (>99.999%) при содержании СО менее 0.2 м. д. можно получить, если исходный пергидродибензилтолуол до проведения реакции дегидрирования был предварительно

осушен и очищен. Исследование показало, что даже очень небольшие количества воды, растворенной в пергидродибензилтолуоле в процессе каталитического дегидрирования, не являются инертными добавками, а служат источником образования СО и СО₂. Результаты исследования позволили установить, что наибольшая часть примесей, содержание которых регулируется мировыми стандартами по качеству водорода для топливных элементов,* образуется из воды и кислородсодержащих примесей, присутствующих в системах ЖОНВ.

Одним из многообещающих кандидатов для систем хранения водорода стала муравьиная кислота благодаря жидкому состоянию при комнатной температуре и своей нетоксичности, что очень важно для систем хранения и транспортировки энергии. Объемная емкость водорода для муравьиной кислоты составляет 53 г Н₂/л, массовая — 4.4 мас% [55], а плотность энергии в 5 раз выше, чем у коммерческой литий-ионной батареи. Она может непосредственно использоваться в топливном элементе как топливо или быть носителем водорода, для гидрирования и дегидрирования которого могут использоваться традиционные катализаторы [38]. Детальный анализ современных разработок в области получения водорода из муравьиной кислоты в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов представлен в обзоре [56]. В отличие от гомогенных катализаторов их гетерогенные аналоги можно повторно использовать и подвергать рециклу, однако гетерогенные катализаторы обладают более низкой каталитической активностью.

Каталитические системы гидрирования/дегидрирования жидких органических носителей водорода

Процессы гидрирования и дегидрирования ЖОНВ, протекающие при запасании и выделении водорода, являются каталитическими и, как правило, осуществляются в присутствии нанесенных катализаторов на основе металлов платиновой группы [3, 23, 57]. Обратимые циклы гидрирование/дегидрирование удалось реализовать с разной степенью эффективности: если гидрирование уже сейчас осуществляется с хорошими выходами конечных продуктов (98%), то процесс дегидрирования (стадия выделения водорода) осуществляется с невысокой степенью конверсии в технологически неблагоприятных условиях, глав-

* ISO 14687:2019 Hydrogen fuel quality — Product specification. <https://www.iso.org/ru/standard/69539.html>

ным образом из-за трудности разработки высокоактивных и стабильных катализаторов дегидрирования. Для оптимизации свойств катализаторов дегидрирования особо важен выбор основного металла, носителя и методики приготовления катализатора. Обычно в промышленности для дегидрирования ароматических соединений применяют платиновые или палладиевые катализаторы, нанесенные на различные носители из активированного угля, Al_2O_3 или SiO_2 .

В работе [9] изучен ряд катализаторов в процессе дегидрирования модельного субстрата — пергидродибензилтолуола. Показано, что наиболее активными оказались гетерогенные катализаторы Pt/Си Pt/ Al_2O_3 , а катализаторы Pt/ SiO_2 , Pd/Си Pd/ Al_2O_3 проявили меньшую активность. С использованием катализатора Pt/ Al_2O_3 была достигнута конверсия пергидродибензилтолуола более 95% при температуре 290°C за 3.5 ч, а наибольшая скорость выделения водорода наблюдалась при температуре 310°C [9].

Носители на основе активированного угля дешевы и доступны, однако с практической точки зрения необходимы носители с более высокой механической прочностью, например, на основе оксидов металлов. Было обнаружено, что более высокая активность при дегидрировании метилциклогексана по сравнению с катализаторами на Al_2O_3 наблюдается у катализаторов, нанесенных на оксиды титана и лантана. Авторами работы [58] приготовлены платиновые катализаторы на носителе из диоксида титана и определены их активности в реакции дегидрирования пергидродибензилтолуола. Результаты исследования показали, что при дегидрировании максимальное выделение водорода (при конверсии 95%) достигается при температуре 290°C за 45 мин. Выяснилось, что катализатор на основе Pt, нанесенной на диоксид титана [фаза рутил–анатаз (Pt/ $\text{TiO}_{2\text{ra}}$)], более активен, чем катализатор на носителе со структурой анатаза (Pt/ $\text{TiO}_{2\text{ana}}$) или на оксиде алюминия (Pt/ Al_2O_3), при этом его активность приближается к активности

платинового катализатора на активированном угле Pt/C (табл. 6). Установлено, что различия в активности изучаемых катализаторов не связаны с площадью поверхности или размером частиц носителей этих катализаторов, тогда как характеристики платиновых частиц [например, их размер и кислотность по Льюису, обусловленная переходом части атомов платины при взаимодействии с носителем в состояние Pt(II)] могут существенно влиять на их активность.

В работе [59] изучалась система ЖОНВ на основе пары метилциклогексан–толуол. Данная система является привлекательной для коммерческого использования по причине коммерческой доступности и низкой стоимости компонентов. Для выбора оптимального катализатора была исследована реакция дегидрирования метилциклогексана на шести катализаторах при температурах 300–450°C и давлениях 1–3 атм. Лучшие результаты получены с использованием катализатора Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1 мас%) при оптимальных условиях дегидрирования (температура 360°C и давление 1.8 атм). Добавки водорода в сырьевой поток снижали конверсию метилциклогексана, но увеличивали стабильность катализатора.

Традиционными катализаторами, используемыми для дегидрирования метилциклогексана, являются нанесенные катализаторы Pt/ TiO_2 , Pt/ Al_2O_3 , Pt/ V_2O_5 , Pt/ Y_2O_3 и Pt–Re/ Al_2O_3 [60, 61]. Были изучены и другие носители катализаторов, такие как перовскит, La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 , MnO_2 , среди которых носитель La_2O_3 оказывал наибольшее влияние на активность катализатора. Повысить активность катализаторов реакции дегидрирования можно внесением добавок таких промоторов, как Mo, Re, Cu и Mn [62]. Катализаторы на основе переходных металлов Ni, Mo и Cu проявляют меньшую активность, чем катализаторы на основе металлов платиновой группы [63], поэтому интерес представляют биметаллические катализаторы, например Ni–Cu [64].

Таблица 6

Характеристики процесса выделения водорода на исследованных катализаторах дегидрирования (по данным [58])

Показатель	Катализатор		
	Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt/ TiO_2 рутил–анатаз	Pt/ TiO_2 анатаз
Структура подложки	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100%	Анатаз 86% Рутил 14%	Анатаз 100%
Содержание Pt, мас%	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1
Выделение водорода за 45 мин, % от теоретического максимума)	55 ± 4	65 ± 5	32 ± 5

Исследования по изучению реакций дегидрирования метилциклогексана проводили с использованием различных катализаторов, например Pt/Al₂O₃ [65], Pt/γ-Al₂O₃ [66], Pt/θ-Al₂O₃ [67], Pt-Re/Al₂O₃ [68], Pt/β-цеолит [69], Pt/Ce-Mg-Al-OPt/Al₂O₃ [70], в этих же работах изучалось влияние условий протекания реакции на выход побочных продуктов. Изучено гидрирование полиароматических соединений различной степени конденсации (бензол, бифенил, дифенилбензол) и дегидрирование полученных полициклических нафтен (циклогексан, бициклогексан, пергидродифенилбензол) в системе ЖОНВ в присутствии платинового катализатора на оригинальном носителе из сибунита [71]. Каталитическое дегидрирование каждого из субстратов изучали в присутствии катализатора 3% Pt/сибунит в температурном интервале 260–340°C при объемной скорости подачи сырья около 1 ч⁻¹. Было определено влияние структуры изучаемых молекул на их конверсию в реакции дегидрирования и влияние изомеризации на кинетику процесса.

Перспективными кандидатами на роль ЖОНВ являются изомерные терфенилы (дифенилбензолы). Показано, что каталитическая система 5% Pt/SiO₂ проявляет высокую эффективность и стабильность в реакциях гидрирования (при температуре 160°C) и дегидрирования (при температуре 320°C) терфенилов [72].

Установлено, что платиновый катализатор Pt/TiO₂ проявляет более высокую каталитическую активность и селективность по сравнению с палладиевым катализатором Pd/TiO₂ и коммерческими палладиевыми катализаторами Pd/Al₂O₃ при проведении реакции дегидрирования додекагидро-N-этилкарбазола при 453 К [57]. Установлено, что каталитическая активность катализаторов дегидрирования на основе благородных металлов убывает в ряду Pt/TiO₂ > Pd/TiO₂ > Rh/TiO₂ > Au/TiO₂ > Ru/TiO₂. Изучены также постадийные кинетические закономерности реакции дегидрирования додекагидро-N-этилкарбазола.

Установлено, что мезопористый MoO₃ может служить хорошим носителем для катализаторов, участвующих в гидрировании N-этилкарбазола. После 6 ч проведения реакции, когда температура повышается до 220°C, наблюдается образование значительных количеств тетрагидро-N-этилкарбазола и пергидро-N-этилкарбазола с поглощением 0.97 мас% водорода [73]. По каталитической активности палладиевый катализатор 0.5 мас% Pd/MoO₃ значительно превосходит такие традиционные катализаторы, как 0.5 мас% Ru/Al₂O₃ и 0.5 мас% Pd/Al₂O₃, особенно при конверсии октагидро-N-этилкарбазола в пергидро-N-этилкарбазол. Механизм гидрирования с использованием

гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов, нанесенных на MoO₃, принципиально отличается от механизма, наблюдаемого для традиционных гетерогенных катализаторов гидрирования. Присутствие небольших количеств Pd на поверхности MoO₃ значительно ускоряет разрыв связи H—H и увеличивает содержание водорода в H_xMoO₃, что повышает каталитическую эффективность катализатора на подложке из MoO₃. Увеличению содержания водорода в H_xMoO₃ также способствует повышение температуры.

Сообщается о разработке бифункционального катализатора Ru-Pd/Al₂O₃, проявляющего отличную активность как в гидрировании N-пропилкарбазола, так и в дегидрировании пергидро-N-пропилкарбазола, при этом обладающего хорошей селективностью и стабильностью [74]. По своим показателям разработанный катализатор превосходит коммерческий катализатор Pd/Al₂O₃, что обусловлено возникновением синергического эффекта между наночастицами палладия и рутения, приводящего к повышению активности. После проведения в присутствии этого катализатора трех циклов гидрирования и трех циклов дегидрирования существенного снижения его активности не наблюдалось. Авторами сделан вывод о возможности использования указанного катализатора в промышленной технологии хранения водорода с использованием ЖОНВ.

В реакциях гидрирования/дегидрирования хорошо проявили себя катализаторы на основе металлокомплексов с пинцерными лигандами. Так, была разработана химическая система хранения водорода на основе простых и распространенных органических соединений, использующая один и тот же катализатор для реакций поглощения и выделения водорода [75], представляющий собой растворимый рутениевый комплекс с органическим пинцерным лигандом. Предлагаемая система хранения водорода обладает теоретической массовой емкостью 6.52 мас%, что является очень высоким показателем для ЖОНВ. Выход водорода при дегидрировании был близок к 100% от равновесного, при этом было возможно проведение повторного гидрирования, т. е. система является полностью перезаряжаемой.

В последние годы катализаторы на основе металлокомплексов с пинцерными лигандами обеспечили возможность замены катализаторов на основе дорогостоящих благородных металлов, которые наиболее активны в обратимых реакциях гидрирования/дегидрирования, на каталитические системы с использованием неблагородных металлов, в частности железа и марганца [76], которые ранее не использовались

в реакциях гидрирования/дегидрирования по причине их низкой активности [77].

Японская корпорация Chiyoda Corporation разработала систему SPERA Hydrogen для массового хранения водорода с использованием пары ЖОНВ толуол/метилциклогексан. Катализатор представляет собой частично сульфидированный наноразмерный кластер Pt на Al_2O_3 . Время жизни катализатора в ходе лабораторных тестов при проведении реакции дегидрирования метилциклогексана составило более 10 000 ч, конверсия метилциклогексана >95%, а селективность по толуолу >99%. Полагают, что роль серы заключается в предотвращении разложения метилциклогексана на платиновом кластере.

Повышение активности выделения водорода из систем ЖОНВ благодаря сульфидированию платиновых катализаторов продемонстрировано в работе [78]. Модификация методики приготовления катализаторов Pt/ Al_2O_3 с использованием добавок серосодержащих соединений привела к увеличению активности катализатора и снижению образования побочных продуктов. Изучение процесса модификации серой с помощью ИК-спектроскопии показало, что предпочтительно блокировались соединениями серы участки на атомах Pt с небольшими координационными дефектами, которые собственно и отвечали за протекание побочных реакций. Также было обнаружено, что добавки серы оказывают влияние на электронное окружение атомов Pt, облегчая тем самым десорбцию ароматических продуктов дегидрирования.

В Институте проблем химической физики РАН разрабатываются высокоэффективные катализаторы гидрирования ароматических соединений на основе Pt и Pd с использованием как распространенных носителей на основе Al_2O_3 и активированного угля, так и носителей на основе стеклотканей, которые обеспечивают регулируемую степень проницаемости катализатора [79]. Такие катализаторы могут быть использованы в процессах непрерывного гидрирования ароматических ЖОНВ и позволяют проводить исчерпывающее гидрирование в мягких условиях.

Конструкции реакторов для гидрирования и дегидрирования жидких органических носителей водорода

Гидрирование и дегидрирование в системах хранения водорода с ЖОНВ может проводиться в стандартных реакторах, однако в некоторых случаях для достижения высоких показателей активности и

стабильности систем, а также в целях увеличения энергоэффективности топливных систем в целом необходима разработка новых конструкций реакторов.

Показано, что хранение водорода в стационарной системе с ЖОНВ становится намного проще и эффективнее, если реакции гидрирования и дегидрирования осуществлять в одном и том же реакторе в присутствии одного и того же катализатора [80]. Установлено, что Pt/ Al_2O_3 катализирует гидрирование дибензилтолуола, а также дегидрирование пергидродибензилтолуола в температурном интервале 290–310°C в реакторе, конструкция которого идентична аппаратам короткоциклового адсорбции, применяемым для разделения газов.

Для улучшения тепло- и массообмена в процессах гидрирования и дегидрирования ЖОНВ в [81] предложена концепция микроструктурированного многоступенчатого реактора с промежуточным отделением водорода при дегидрировании пергидродибензилтолуола. Каждая реакторная ступень состоит из микроструктурированного радиального проточного реактора с возможностью отделения водорода. Водород отводится из газовой фазы реактора с помощью PdAg-мембран, которые встроены в стенки микроструктурированного реактора. Для описания кинетики реакции и разделительной способности мембран проведены эксперименты по разделению реакционных потоков.

Гидрирование перспективного ЖОНВ — фенантрена в присутствии катализатора NiMo/ Al_2O_3 было осуществлено в трубчатом микрореакторе объемом 30 мл. Показано, что конверсия может превышать 70% при температуре 400°C, а селективности по октагидрофенантрону, октагидроантрацену, тетрагидрофенантрону и дигидрофенантрону составляют 9.07, 34.84, 18.36 и 32.85% соответственно [82].

В работе [83] изучена возможность совмещения реактора дегидрирования ЖОНВ (на примере дибензилтолуола) с батареей низкотемпературных полимер-электролитных топливных элементов. Дегидрирование пергидробензилтолуола осуществлялось в реакторе при температуре 240–300°C. Для удаления примесей из выделенного водорода его очищали на адсорбенте (активированном угле), однако даже после очистки в водороде присутствовал метан (100–1400 ppm), а за время дегидрирования емкость пакета топливных ячеек снижалась с 39.4 до 39.0 Вт. При добавлении чистого водорода емкость батареи топливных ячеек восстановилась до прежнего значения 39.4 Вт. Таким образом, показано, что совместная работа реактора гидрирования и пакета топливных ячеек без потери энергии возможна, а использование для

¹ <https://www.shokubai.org/tocat8/pdf/Plenary/PL9.pdf>

очистки ЖОНВ активированного угля обеспечивает хорошую эффективность и низкую стоимость метода.

С практической точки зрения интересно и проведение реакций дегидрирования ЖОНВ в мембранных реакторах с водородпроницаемой мембраной, что может повысить эффективность процесса и снизить необходимую температуру реакции [84].

Технико-экономические исследования эффективности использования жидких органических носителей в системах хранения водорода

Исследованию технико-экономических показателей систем хранения ЖОНВ посвящен ряд работ, часть из которых проанализирована в [35]. В докладе Министерства энергетики США за 2020 г. представлена детальная техническая оценка эффективности практического применения ЖОНВ в автомобилях с анализом стоимости жидких органических систем хранения водорода.* При технической оценке систем ЖОНВ, применяемых непосредственно на борту транспортных средств, отмечена высокая стоимость изготовления систем, способных хранить до 5.6 кг полезного водорода.

С помощью методов математического моделирования осуществлен технико-экономический анализ возможности практического использования стационарной системы хранения энергии на основе системы ЖОНВ на действующей промышленной установке [85]. Предложенная система ЖОНВ была успешно протестирована на практике производителями автоконцерна BMW. Результаты тестирования показали, что в некоторых случаях превращение избытка энергии в тепло более экономически оправдано, чем хранение энергии с использованием ЖОНВ.

Проанализирована эффективность системы хранения водорода на основе ЖОНВ с момента централизованного гидрирования вне места эксплуатации до конечного пункта дегидрирования на борту транспортного средства [43]. На основе экспериментальных данных построены математические модели изменения энергетической эффективности системы, снижения ее эффективности в процессе дегидрирования при многократном использовании. Полученные данные сравнивались с соответствующими показателями других методов хранения водорода (под высоким давлением или в жидком состоянии).

* <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/downloads/technical-assessment-organic-liquid-carrier-hydrogen-storage-systems>

Обнаружено, что энергетическая эффективность системы ЖОНВ имеет наивысшие значения 69.17 (с использованием) и 88.74% (без использования) рецикла энергии.

В работе [32] путем построения математической модели осуществлен технико-экономический анализ функционирования различных систем ЖОНВ (в качестве веществ-носителей: N-этилкабазол, дибензилтолуол, 1,2-дигидро-1,2-азоборин, уксусная кислота, метанол, нафталин, толуол) в случае гипотетической межконтинентальной транспортировки водорода морским путем на расстояние 5000 км. Результаты модельного исследования, которые сравнивались с показателями транспортировки сжатого водорода по трубопроводам, выявили преимущества, и недостатки использованных систем хранения ЖОНВ. Расчеты показали, что наименьшей себестоимостью эксплуатации характеризуются системы на основе метанола, за ними следуют ЖОНВ на основе дибензилтолуола и толуола. Авторы работы полагают, что эти три системы хранения водорода готовы к выходу на рынок технологически и экономически.

В работе [62] методом математического моделирования изучалась система ЖОНВ на основе пары метилциклогексан/толуол. С целью выявления оптимального катализатора реакция дегидрирования метилциклогексана исследована при температурах 300–450°C и давлениях 1–3 бар в присутствии шести катализаторов на основе Pt и Pt–Sn, нанесенных на Al₂O₃ и смешанные гидроксиды Al–Mg, различавшихся способом приготовления. Изучено влияние добавок водорода в сырьевую смесь на выход образующихся побочных продуктов в зависимости от рабочих условий дегидрирования (отношение H₂/метилциклогексан в сырье составляло 0.5). Лучшими характеристиками среди исследованных катализаторов дегидрирования обладает катализатор Pt/γ-Al₂O₃ (1 мас%), стоимость производства которого относительно невысока, а оптимальными условиями проведения реакции дегидрирования являются температура 360°C и давление 1.8 бар.

При выяснении технико-экономических возможностей практического применения систем ЖОНВ в качестве систем хранения и транспортировки водорода важна оценка всего жизненного цикла их функционирования, включая потенциальное воздействие на окружающую среду, здоровье человека, истощение природных ресурсов, а также учет стоимости капитальных и операционных затрат по всему жизненному циклу системы хранения водорода. В частности, в работе [86] осуществили сравнение жизненных циклов и их стоимости для транспорта водорода в жидком

состоянии и с помощью различных систем ЖОНВ. Результаты вычислений показали, что ни один из изученных способов не является оптимальным, и его эффективность должна рассчитываться исходя из каждого конкретного случая. Транспорт жидкого водорода является более дорогим способом по сравнению с применением систем ЖОНВ из-за высоких капиталовложений в оборудование по сжижению водорода, однако с точки зрения воздействия на окружающую среду все рассмотренные системы ЖОНВ оказались хуже такого способа из-за потребности в большом количестве тепла для реакции дегидрирования и низкой транспортной емкости грузовиков с системами ЖОНВ по сравнению с жидким водородом.

Для крупномасштабного хранения водорода требуются иные способы, оценка экономической эффективности которых с термодинамической и инженеринговой точек зрения представлена в работе [15]. Было установлено, что некоторые технологии хранения водорода с использованием химического связывания, в частности в виде метанола, аммиака и ЖОНВ, возможно, могут конкурировать с хранением водорода в сжиженном виде с точки зрения снижения потребностей в электроэнергии в процессе хранения, хотя их потребность в тепловой энергии для выделения водорода значительно выше. Однако при промышленной реализации этих процессов потребности в тепловой энергии могут быть обеспечены за счет сжигания ЖОНВ, стороннего топлива или части высвобожденного водорода.

Заключение

Обзор литературы показывает интерес к изучению различных классов органических соединений, которые могут использоваться в качестве жидких носителей водорода. Это циклоалканы, полициклические алканы, углеводороды, содержащие гетероатомы и ионные жидкости. Изучены различные типы катализаторов и реакторов для эффективного и селективного дегидрирования органических носителей водорода.

В качестве среды хранения в системах ЖОНВ наиболее детально изучены представители класса циклогексанов (оптимальный кандидат — метилциклогексан) по их соответствию критериям физического состояния (жидкости во всех состояниях), токсичности, экологической безопасности и стабильности (могут быть использованы повторно). Среди широко используемых катализаторов дегидрирования органических соединений наибольшую активность и селективность проявляли гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов. Поскольку во

время дегидрирования полициклических алканов и содержащих гетероатомы углеводородов возможно протекание побочных реакций с образованием кокса и частично дегидрированных продуктов, для достижения высоких показателей конверсии и уменьшения вклада побочных реакций изучались реакторы различной конфигурации, в том числе с применением протонообменных мембран.

Использование ЖОНВ обеспечивает высокую весовую и объемную плотность хранения водорода, потенциально низкий риск и низкие капиталовложения, поскольку для их транспортировки может быть использована существующая инфраструктура. Тем не менее, несмотря на технические, экономические и экологические преимущества, концепция хранения водорода в системах ЖОНВ еще коммерчески не реализована в основном из-за технических ограничений по количеству энергии, требуемой для выделения водорода, а также из-за недостаточной стабильности катализаторов дегидрирования.

В целом хранение водорода в форме химических соединений обеспечивает широкий круг возможностей, однако пока ни один из исследованных материалов хранения не продемонстрировал всех требуемых на практике эксплуатационных качеств. Для решения актуальных вопросов по эффективному хранению водорода требуются новые технологии и материалы, которые могут быть созданы только на основе результатов фундаментальных и инженеринговых исследований.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

А. Л. Максимов заявляет о том, что он является главным редактором Журнала прикладной химии. Остальные соавторы 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>

Максимов Антон Львович, д.х.н., член-корр. РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] *Staffell I., Scamman D., Abad A. V., Balcombe P., Dodds P. E., Ekins P., Shan N., Ward K. R.* The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 463–491. <https://doi.org/10.1039/c8ee01157e>
- [2] *Mazloomi K., Gomes C.* Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012. V. 16. N 5. P. 3024–3033. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.028>
- [3] *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>
- [4] *Makepeace J. W., He T., Weidenthaler C., Jensen T. R., Chang F., Vegge T., Ngene P., Kojima Y., de Jongh P. E., Ping Chen P., David W. I. F.* Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high density hydrogen storage: Recent progress // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. N 15. P. 7746–7767. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.144>
- [5] *Aakko-Saksa P.T., Cook C., Kiviaho J., Repo T.* Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy e review and discussion // *J. Power Sources.* 2018. V. 396. P. 803–823. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.011>
- [6] *Mizuno Y., Ishimoto Y., Sakai S., Sakata K.* Economic analysis on international hydrogen energy carrier supply chains // *J. Jpn Soc. Energy Resour.* 2016. V. 38. N 3. P. 11–17. https://doi.org/10.24778/jjser.38.3_11
- [7] *Aziz M., Oda T., Kashiwagi T.* Comparison of liquid hydrogen, methylcyclohexane and ammonia on energy efficiency and economy // *Energy Procedia.* 2019. V. 158. P. 4086–4091. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.827>
- [8] *Muller K.* Technologies for the storage of hydrogen. Part 1: Hydrogen storage in the narrower sense // *ChemBioEng.* 2019. V. 6. N 3. P. 72–80. <https://doi.org/10.1002/cben.201900009>
- [9] *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. N 11. P. 5820–5831. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.058>
- [10] *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. N 3. P. 1451–1465. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.119>
- [11] *Фатеев В. Н., Алексеева О. К., Коробцев С. В., Серегина Е. А., Фатеева Е. В., Григорьев А. С., Алиев А. III.* Проблемы аккумуляирования и хранения водорода // *Chem. Problems.* 2018. V. 16. N4. P. 453–483. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-4-453-483>
- [12] *Yanxing Z., Maoqiong G., Yuan Z., Xueqiang D., Jun S.* Thermodynamics analysis of hydrogen storage based on compressed gaseous hydrogen, liquid hydrogen and cryo-compressed hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. N 31. P. 16833–16840. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.207>
- [13] *Tarasov B. P., Fursikov P. V., Volodin A. A., Bocharnikov M. S., Shimkus Yu. Ya, Kashin A. M., Yartys V. A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M. V.* Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // *Int. J. Hydrogen Energy.* <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.085> (available online 6 August 2020 in press)
- [14] *Rivard E., Trudeau M., Zaghi K.* Hydrogen storage for mobility: A Review // *Materials.* 2019. V. 12. ID 1973. <https://doi.org/10.3390/ma12121973>
- [15] *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>
- [16] *Кустов Л. М., Каленчук А. Н., Богдан В. И.* Системы аккумуляирования, хранения и выделения водорода // *Успехи химии.* 2020. Т. 89. № 9. С. 897–916 [Kustov L. M., Kalenchuk A. N., Bogdan V. I. Systems for accumulation, storage and release of hydrogen // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. N 9. P. 897–916. <http://dx.doi.org/10.1070/RCR4940>].
- [17] *Mehranfar A., Izadyar M., Esmaeili A. A.* Hydrogen storage by N-ethylcarbazol as a new liquid organic hydrogen carrier: A DFT study on the mechanism // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. N 17. P. 5797–5806. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.011>
- [18] *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. N 34. P. 10918–10922. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.196>
- [19] *Brayton D. F., Jensen C. M.* Dehydrogenation of pyrrolidine based liquid organic hydrogen carriers by an iridium pincer catalyst, an isothermal kinetic study // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. N 46. P. 16266–16270. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.014>
- [20] *Markiewicz M., Zhang Y. Q., Boesmann A., Brueckner N., Thoeming J., Wasserscheid P., Stolte S.* Environmental and health impact assessment of liquid organic hydrogen carrier (LOHC) systems e challenges and preliminary results // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. N 3. P. 1035–1045. <https://doi.org/10.1039/C4EE03528C>
- [21] *Stark K., Keil P., Schug S., Mueller K., Wasserscheid P., Arlt W.* Melting points of potential

- liquid organic hydrogen carrier systems consisting of N-Alkylcarbazoles // *J. Chem. Eng. Data*. 2016. V. 61. N 4. P. 1441–1448.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00679>
- [22] *Aslam R., Mueller K., Mueller M., Koch M., Wasserscheid P., Arlt W.* Measurement of hydrogen solubility in potential liquid organic hydrogen carriers // *J. Chem. Eng. Data*. 2016. V. 61. N 1. P. 643–649.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00789>
- [23] *Geburtig D., Preuster P., Boesmann A., Mueller 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. N 2. P. 1010–1017.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.013>
- [24] *Choi I. Y., Shin B. S., Kang J. W., Kwak S. K., Kang K. S., Yoon C. W.* Thermodynamic efficiencies of hydrogen storage processes using carbazole-based compounds // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. N 22. P. 9367–9373.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.118>
- [25] *Wijayanta A. T., Oda T., Purnomo C. W., Kashiwagi T., Aziz M.* Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. N 29. P. 15026–15044.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.112>
- [26] *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. N 4. P. 2778–2796. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00296>
- [27] *Stark K., Emel'Yanenko V. N., Zhabina A. A., Varfolomeev M. A., Verevkin S. P., Muller K., Arlt W.* Liquid organic hydrogen carriers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 7953–7966.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01841>
- [28] *Muller K., Stark K., Emel'Yanenko V. N., Varfolomeev M. A., Zaitsau D. H., Shoifet E., Schick C., Verevkin S. P., Arlt W.* Liquid organic hydrogen carriers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 7967–7976.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01840>
- [29] *Muller K., Aslam R., Fische A., Stark K., Wasserscheid P., Arlt W.* Experimental assessment of the degree of hydrogen loading for the dibenzyl toluene based LOHC system // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 22097–22103.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.196>
- [30] *Muller K., Volkl J., Arlt W.* Thermodynamic evaluation of potential organic hydrogen carriers // *Energy Technol.* 2013. V. 1. P. 20–24.
<https://doi.org/10.1002/ente.201200045>
- [31] *Teichmann D., Stark K., Muller K., Zittl G., Wasserscheid P., Arlt W.* Energy storage in residential and commercial buildings via liquid organic hydrogen carriers (LOHC) // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. N 10. ID 9044. <https://doi.org/10.1039/c2ee22070a>
- [32] *Niermann M., Drunert S., Kaltschmitt M., Bonhoff K.* Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs) — 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>
- [33] *Aardahl C. L., Rassat S. D.* Overview of systems considerations for on-board chemical hydrogen storage // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. N 16. P. 6676–6683.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.009>
- [34] *Durbin D. J., Malardier-Jugroot C.* Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. N 34. P. 14595–14617.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.058>
- [35] *Teichmann D., Arlt W., Wasserscheid P.* Liquid organic hydrogen carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. N 23. P. 18118–18132.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.066>
- [36] *Niaz S., Manzoor T., Pandith A. H.* Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives // *Renew Sustain Energy Rev.* 2015. V. 50. P. 457–469.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.011>
- [37] *Reub M., Grube T., Robinius M., Preuster P., Wasserscheid P., Stolten D.* Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model // *Appl. Energy*. 2017. V. 200. P. 290–302.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.050>
- [38] *Lang C., Jia Yi., Yao X.* Recent advances in liquid-phase chemical hydrogen storage // *Energy Stor. Mater.* 2020. V. 26. P. 290–312.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.01.010>
- [39] *He T., Pachfule P., Wu H., Xu Q., Chen P.* Hydrogen carriers // *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1. N 12. ID 16059.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.59>
- [40] *Mueller K., Stark K., Mueller B., Arlt W.* Amine borane based hydrogen carriers: An evaluation // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. N 6. P. 3691–3696.
<https://doi.org/10.1021/ef300516m>
- [41] *Alhumaidan F., Cresswell D., Garforth A.* Hydrogen storage in liquid organic hydride: Producing hydrogen catalytically from methylcyclohexane // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. N 10. P. 4217–4234.
<https://doi.org/10.1021/ef200829x>
- [42] *Wang H., Zhou X., Ouyang M.* Efficiency analysis of novel liquid organic hydrogen carrier technology and comparison with high pressure storage pathway // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 18062–18071.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.003>
- [43] *Sotoodeh F., Smith K. J.* Structure sensitivity of dodecahydro-N-ethylcarbazole dehydrogenation over Pd catalysts // *J. Catal.* 2011. V. 279. P. 36–47.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.12.022>

- [44] Amende M., Schernich S., Sobota M., Nikiforidis I., Hieringer W., Assenbaum D., Gleichweit C., Drescher H.-J., Papp C., Steinrück H.-P., Görling A., Wasserscheid P., Laurin M., Libuda J. Dehydrogenation mechanism of liquid organic hydrogen carriers: Dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pd(III) // *Chem. A Eur. J.* 2013. V. 19. P. 10854–10865. <https://doi.org/10.1002/chem.201301323>
- [45] Shi L., Qi S., Qu J., Che T., Yi C., Yang B. Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 5345–5354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.083>
- [46] Wijayanta A. T., Oda T., Purnomo C. W., Kashiwagi T., Aziz M. Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 15026–15044. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.112>
- [47] 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-methylindole // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. N 36. P. 16129–16134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.240>
- [48] Dong Yu., Yang M., Li L., Zhu T., Chen X., Cheng H. Study on reversible hydrogen uptake and release of 1,2-dimethylindole as a new liquid organic hydrogen carrier // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. N 10. P. 4919–4929. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.015>
- [49] Dong Yu., Yang M., Yang Z., Ke H. Catalytic hydrogenation and dehydrogenation of N-ethylindole as a new heteroaromatic liquid organic hydrogen carrier // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. N 34. P. 10918–10922. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.196>
- [50] Emel'yanenko V. N., Zaitsau D. H., Pimerzin A. A., Verevkin S. P. N-phenyl-carbazole as a potential liquid organic hydrogen carrier: Thermochemical and computational study // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 132. P. 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.032>
- [51] Verevkin S. P., Siewer R., Pimerzin A. A. Furfuryl alcohol as a potential liquid organic hydrogen carrier (LOHC): Thermochemical and computational study // *Fuel.* 2020. V. 266. ID 117067. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117067>
- [52] Verevkin S. P., Pimerzin A. A., Sun L.-X. Liquid organic hydrogen carriers: Hydrogen storage by di-phenyl ether derivatives: An experimental and theoretical study // *J. Chem. Thermodyn.* 2020. V. 144. ID 106057. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106057>
- [53] Jorschick H., Vogl M., Preuster P., Bosmann A., Wasserscheid P. Hydrogenation of liquid organic hydrogen carrier systems using multicomponent gas mixtures // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. N 59. P. 31173–31182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.018>
- [54] Bulgarin A., Jorschick H., Preuster P., Bösman A., Wasserscheid P. Purity of hydrogen released from the liquid organic hydrogen carrier compound perhydro dibenzyltoluene by catalytic dehydrogenation // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. N 1. P. 712–720. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.067>
- [55] Yadav M., Xu Q. Liquid-phase chemical hydrogen storage materials // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 9698–9725. <https://doi.org/10.1039/c2ee22937d>
- [56] Wang X., Meng Q., Gao L., Jin Z., Ge J., Liu C., Xing W. Recent progress in hydrogen production from formic acid decomposition // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. P. 7055–7071. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.146>
- [57] Hu P., Fogler E., Diskin-Posner Y., Iron M. A., Milstein D. A novel liquid organic hydrogen carrier system based on catalytic peptide formation and hydrogenation // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. ID 6859. <https://doi.org/10.1038/ncomms7859>
- [58] Aakko-Saksa P. T., Vehkamäki M., Kemell M., Keskiö 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>
- [59] 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. ID 206. <https://doi.org/10.3390/en13010206>
- [60] 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>
- [61] Manabe S., Yabe T., Nakano A., Nagatake S., Higo T., Ogo S., Nakai H., Sekine Y. // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 711. P. 73–76. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.09.026>
- [62] Yan J., Wang W., Miao L., Wu K., Chen G., Huang Y., Yang Y. Dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt-Sn supported on Mg-Al mixed metal oxides derived from layered double hydroxides // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. N 19. P. 9343–9352. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.003>
- [63] Ombaka L. M., Ndungu P., Nyamor V. O. Usage of carbon nanotubes as platinum and nickel catalyst support in dehydrogenation reactions // *Catal. Today.* 2013. V. 217. P. 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.014>

- [64] Patil S. P., Pande J. V., Biniwale R. B. Non-noble Ni-Cu/ACC bimetallic catalyst for dehydrogenation of liquid organic hydrides for hydrogen storage // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. N 35. P. 15233–15241. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.115>
- [65] Usman M. R. Methylcyclohexane dehydrogenation over commercial 0.3 wt% Pt/Al₂O₃ catalyst // *Proc. Pak. Acad. Sci.* 2011. V. 48. P. 13–17.
- [66] 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>
- [67] Usman M. R., Aslam R., Alotaibi F. Hydrogen storage in a recyclable organic hydride: Kinetic modeling of methylcyclohexane dehydrogenation over 1.0 wt% Pt/-Al₂O₃ // *Energy Source. Part A*. 2011. V. 33. P. 2264–2271. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.585388>
- [68] Jothimurugesan K., Bhatia S., Srivastava R. D. Kinetics of dehydrogenation of methylcyclohexane over a platinum-rhenium-alumina catalyst in the presence of added hydrogen // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1985. V. 24. P. 433–438. <https://doi.org/10.1021/i100020a006>
- [69] 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>
- [70] Wang W., Miao L., Wu K., Chen G., Huang Y., Yang Y. Hydrogen evolution in the dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/CeMgAlO catalysts derived from their layered double hydroxides // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. N 5. P. 2918–2925. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.072>
- [71] 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 Process. Technol.* 2018. V. 169. P. 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.09.023>
- [72] Sung J. S., Choo K. Y., Kim T. H., Tarasov A. L., Tkachenko O. P., Kustov L. M. A new hydrogen storage system based on efficient reversible catalytic hydrogenation/dehydrogenation of terphenyl // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. P. 2721–2728. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.037>
- [73] Jiang Z., Gong X., Wang B., Wu Z., Fang T. An experimental study on the dehydrogenation performance of dodecahydro-N-ethylcarbazole on M/TiO₂ catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. N 5. P. 2951–2959. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.236>
- [74] Zhu T., Yang M., Chen X., Dong Yu., Zhang Z., Cheng H. A highly active bifunctional Ru–Pd catalyst for hydrogenation and dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers // *J. Catal.* 2019. V. 378. P. 382–391. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.08.032>
- [75] Xie Y., Hu P., Ben-David Y., Milstein D. A reversible liquid organic hydrogen carrier system based on methanol-ethylenediamine and ethylene urea // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. N 15. P. 5105–5109. <https://doi.org/10.1002/anie.201901695>
- [76] Bernskoetter W. H., Hazari N. Hydrogenation and dehydrogenation reactions catalyzed by iron pincer compounds // Chapter in *Pincer Compounds*. 2018. P. 111–131. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812931-9.000062>
- [77] Gorgas N., Kirchner K. Pincer compounds. Chemistry and applications / Ed. D. Morales-Morales. Elsevier, 2018, Amsterdam, Oxford, Cambridge. P. 382–384.
- [78] 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. N 13. P. 3537–3547. <https://doi.org/10.1039/c9cy00817a>
- [79] Дорохов В. Г., Дорохова Г. Ф., Савченко В. И. Исследование реакции дегалогенирования при жидкофазном каталитическом гидрировании хлорнитросоединений // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. Т. 67. № 8. С. 1412–1418 [Dorokhov V. G., Dorokhova G. F. Savchenko V. I. Study of the products of platinum-catalyzed hydrogenation of chlorinated nitro and amino aromatic compounds at high degree of dehalogenation // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. N 8. P. 1412–1418. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2233-1>].
- [80] Jorschick H., Preuster P., Durr S., Seidel A., Muller K., Bosmann 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>
- [81] Wunsch A., Mohr M., Pfeifer P. Intensified LOHC-dehydrogenation using multi-stage microstructures and Pd-based membranes // *Membranes*. 2018. V. 8. ID 112. <https://doi.org/10.3390/membranes8040112>
- [82] Zhang D., Zhao J., Zhang Yu., Lu X. Catalytic hydrogenation of phenanthrene over NiMo/Al₂O₃ catalysts as hydrogen storage intermediate // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. N 27. P. 11675–11681. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.173>
- [83] Lee S., Han G., Kim T., Yoo Yo.-S., Jeon S.-Yu., Bae J. Connected evaluation of polymer electrolyte membrane fuel cell with dehydrogenation reactor of liquid organic hydrogen carrier // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. N 24. P. 13398–13405. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.129>

- [84] Диденко Л. П., Семенцова Л. А., Чижов П. Е., Дорофеева Т. В. Паровая конверсия метана и его смесей с пропаном в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из Pd-Ru сплава // Нефтехимия. 2019. Т 59. № 3. С. 271–281.
<https://doi.org/10.1134/S0028242119030055>
[*Didenko L. P., Sementsova L. A., Chizhov P. E., Dorofeeva T. V.* Steam reforming of methane and its mixtures with propane in a membrane reactor with industrial nickel catalyst and palladium–ruthenium foil // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 4. P. 394–404.
<https://doi.org/10.1134/S0965544119040054>].
- [85] *Eypasch M., Schimpe M., Kanwar A., Hartmann T., Herzog S., Frank T., Hamacher T.* Model-based techno-economic evaluation of an electricity storage system based on liquid organic hydrogen carriers // *Appl. Energy.* 2017. V. 185. P. 320–330.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.068>
- [86] *Wulf C., Zapp P.* Assessment of system variations for hydrogen transport by liquid organic hydrogen carriers // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. N 26. P. 11884–11895.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.198>
-