

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРИРОВАНИЯ-ДЕГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ОСНОВА СИСТЕМ АККУМУЛЯЦИИ, ХРАНЕНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ ЧИСТОГО ВОДОРОДА

© 2025 г. А. Н. Каленчук^{a, b}, В. И. Богдан^{a, b}, Л. М. Кустов^{a, b}, Teng He^c

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
119992, Москва, Россия

^bИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия

^cDalian Institute of Chemical Physics, Dalian, China

*e-mail: akalenchuk@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.03.2024 г.

После доработки 18.03.2024 г.

Принята к публикации 30.03.2024 г.

Исследовано качество водорода, высвобождаемого из нафтеновых субстратов (бициклогексил, орто-, мета- и пара-изомеры пергидротерфенила) в результате катализитического дегидрирования на катализаторе 3% Pt/C (сибунит), как ключевого критерия высокой регенерируемости и рекликуемости систем хранения водорода и его выделения. Показано, что химически чистый водород без примесей метана и оксидов углерода может быть получен путем дегидрирования органических носителей водорода (ЛОНС), если при использовании исходных ароматических углеводородов и получаемых из них нафтеновых субстратов перед соответственно реакциями гидрирования и дегидрирования была предварительно проведена тщательная термическая обработка катализатора в атмосфере инертного газа.

Ключевые слова: каталитическое дегидрирование, водород, нафтеновые субстраты

DOI: 10.31857/S0044453725010045, **EDN:** EIUDIK

В настоящее время главным трендом глобальной экологической политики, нацеленной на радикальное сокращение выбросов CO₂, является переход ныне существующей углеродной энергетики на новую экономику, основанную на возобновляемых источниках энергии. В исполнение данной концепции промышленно развитые страны поставили перед собой задачу по сокращению выбросов парниковых газов практически до нуля ко второй половине этого столетия [1]. Для достижения столь амбициозной цели в ближайшие несколько лет было запланировано масштабное замещение значительной части энергии, получаемой из углеводородного сырья, на энергию солнечных и ветряных электростанций, которые к 2030 г. должны производить 50%, а к 2050 г. – 80% всей электроэнергии [2]. Дополнительную генерацию должны обеспечить гидро- и геотермальные источники энергии, а также переработка биомассы. В то же время очевидно, что простой замены ископаемых видов топлива при производстве электроэнергии для решения задачи “декарбонизации” всего энергетического сектора недостаточно, поскольку

для возобновляемых источников характерна нестабильность подачи энергии из-за сезонных колебаний погоды. Ожидается, что данную проблему можно решить, если получаемое в непиковые периоды электричество направить на производство водорода, который затем использовать в качестве экологически чистого энергоносителя [3–5].

На сегодня в мире крупнотоннажное производство водорода и водородосодержащих продуктов осуществляется в основном с использованием ископаемых видов топлива, таких как уголь и метан. При взаимодействии топлива с парами воды или воздухом образуется синтез-газ – смесь CO и H₂. Другой источник – древесина, нефтепродукты, техногенные горючие газы, а также отходы сельскохозяйственного производства, из которых получают биогаз, а затем – синтез-газ. Выход водорода увеличивается благодаря дополнительной “реакции сдвига” CO с водой при пониженных температурах в присутствии катализаторов. В результате реакции происходит превращение монооксида углерода и воды в диоксид углерода и водород, которые затем поступают на разделение в абсорбер.

При использовании метода конверсии метана при одноступенчатом разделении можно достичь концентрации водорода 94.2% [6]. Содержание водорода при газификации угля водяным паром также составляет около 94% при одноступенчатом разделении CO₂ и H₂ [7]. Термическое разложение метана при температуре 1350°C (CH₄ = 2H₂ + C) позволяет повысить содержание водорода в продуктах пиролиза до 98%, остальное – метан (~1%) и другие газы, присутствующие в природном газе [8]. Везде продуктами реакции являются углекислый газ, водород и окись углерода, что, с одной стороны, не отвечает концепции полного отсутствия “углеродного следа”. С другой стороны, для ряда применений выдвигаются высокие требования к качеству водорода. Например, в топливных элементах для автомобильного транспорта в соответствии со стандартом ISO 14687-2 допускается использование водорода с чистотой 99.97% (об.). При этом максимально допустимое количество загрязняющих веществ не должно превышать: < 2 ppm (углеводороды C1 и CO₂), < 0.2 ppm (CO) и < 0.004 ppm (S) [9].

Получить водород с чистотой 99.5% без присутствия указанных сопутствующих газов можно при помощи электролиза воды, т.е. разложением ее под воздействием электрического тока, получаемого от различных источников энергии [10]. Однако, данная технология менее экономична, чем конверсионные методы. Так, оценочная стоимость водорода, полученного электролизом воды (с учетом полной загрузки электролизера) составляет ~ 3 евро/кг H₂ [11] против ~1.20 евро/кг H₂ для процесса конверсии метана [1]. К тому же “современная” логистика и хранение водорода в основном реализуется посредством использования сжатого газа или криогенной жидкости, что взрывоопасно и дорого [12].

Принципиально иной подход к хранению и транспортировке водорода реализуется в химических системах, в которых водород естественным образом находится в структуре субстратов в химически связанном состоянии [13–16]. В химических соединениях содержание и плотность хранимого водорода (от 0.07 кг/л и выше) определяются природой (структурой) вещества и не зависят от влияния внешних факторов (P, T). К сожалению, из таких соединений как аммиак, метанол, борогенные соединения или вода, которые обладают высокой емкостью по водороду, извлечение водорода носит практически необратимый характер. Среди регенерируемых систем с емкостью по водороду выше 7 мас. % [15] наибольший интерес вызывают системы на основе LOHC (жидких органических носителей водорода), которые представляют собой пару соединений в жидком или полутвердом состоянии, способных к обратимому гидрированию (ароматический или гетероциклический субстрат) и дегидрированию (нафтеновое соединение, насыщенное водородом). Высокую цикличность реакций

гидрирования-дегидрирования и чистоту выделяемого водорода должны обеспечивать высокоселективные катализаторы, которые способствуют проведению обеих реакций без образования побочных продуктов и CO_x-газов [13,14]. Целью настоящей статьи является изучение возможности получения химически чистого водорода дегидрированием би- и трициклических нафтенов (бициклогексил, *ортто*-, *мета*- и *пара*-изомеры пергидротерфенила) в катализической установке проточного типа.

Представленные в работе результаты включают исследование качества (чистоты) водорода, выделяемого в процессе дегидрирования би- и трициклических нафтеновых соединений (бициклогексил, *ортто*-, *мета*- и *пара*-изомеры пергидротерфенила), полученных гидрированием сопряженных ароматических соединений (бифенил, *ортто*-, *мета*- и *пара*-изомеры терфенила) как определяющего критерия высокой циклической работы систем хранения водорода на основе реакций гидрирования-дегидрирования. Полученные данные доказывают перспективность применения LOHC (жидких органических носителей водорода) в качестве систем аккумулирования, хранения и выделения химически чистого водорода для целей создания “безуглеродной” энергетики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для дегидрирования использовали субстраты, полученные гидрированием коммерческих ароматических углеводородов: бифенил, 99% (Acros Organics), а также смесь изомеров терфенила марки Santowax-R (11.03 мас. % *o*-C₁₈H₁₄, 59.22 мас. % *m*-C₁₈H₁₄ и 29.75 мас. % *p*-C₁₈H₁₄). Гидрирование проводили в автоклаве высокого давления PARR-5500 (США) с внутренним объемом 600 мл при температуре 180°C и давлении 70 atm с перемешиванием реакционной массы со скоростью 600 об/мин. Полноту реакции определяли хроматографически. В качестве катализатора гидрирования и дегидрирования использовали приготовленный катализатор 3 мас. % Pt/C (сибунит, Омск, Россия, ρ = 0.62 г/см³). Платину диспергирували на поверхности углеродного носителя методом пропитки носителя по влагоемкости водным раствором [H₂PtCl₆] (ω_{Pt} = 36.3%) в соответствии с методикой [17]. Объемное соотношение субстрат/катализатор составляло 10/1 (*V*_{суб}/*V*_{кат}, см³).

Реакцию дегидрирования полученных нафтеновых субстратов проводили в оригинальной проточной катализической установке. Температуру контролировали с помощью внешней (задающей) и внутренней (контрольной) термопар. Для реакции брали навеску катализаторов объемом 6 см³, помещали в центр стального реактора и насосом высокого давления НРР 5001 подавали субстраты с линейной скоростью подачи 6 мл/ч. Водород

Таблица 1. Параметры дегидрирования нафтеновых соединений на катализаторе 3% Pt/C ($T=320^\circ\text{C}$, $P=1$ атм, $V_L=1 \text{ ч}^{-1}$)

Нафтеновый субстрат	$X, \%$	$S, \%$	$k_d, \text{ч}^{-1}$ [20]
Бициклогексил	99.9	99	4.605
Пергидро- <i>ортотерфенил</i>			
<i>Цис</i> -изомер	84	41	1.172
<i>Транс</i> -изомер	81	41	1.666
Пергидро- <i>метатерфенил</i>			
<i>Цис</i> -изомер	97	97	3.507
<i>Транс</i> -изомер	96	97	3.219
Пергидро- <i>паратерфенил</i>			
<i>Цис</i> -изомер	95	92	2.733
<i>Транс</i> -изомер	94	90	3.000

Обозначения: X – конверсия, S – селективность, k_d – константа скорости

и продукты реакции сепарировали с помощью системы из охлаждающих элементов и мембран [18]. Перед реакцией свежую порцию катализатора восстанавливали в реакторе при температуре 320°C в токе водорода (30 мл/мин) в течение 2 ч.

Образовавшиеся продукты после 4 часов реакции анализировали на хроматографе Кристалюкс-4000М (Россия) с использованием капиллярной колонки ZB-5 (“Zebron”, США) и на пламенно-ионизационном детекторе хромато-масс-спектрометра FOCUS DSQ II (“Thermo Fisher Scientific”, США) с капиллярной колонкой TR-5ms. Анализ выполняли в программируемом режиме температуры 70 – 220°C при скорости нагрева $6^\circ\text{C}/\text{мин}$. Чистоту выделяемого водорода определяли методом газовой хроматографии с детектором по теплопроводности на насыпной колонке Porapak Q.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вполне очевидно, что для массового применения возобновляемых источников энергии важное значение имеет стадия запасания водородом материалов или устройств его хранения. В то же время, в концепции использования LOHC как способа аккумулирования, хранения, транспортировки и выделения водорода ключевой целью для реакции гидрирования ароматических соединений является чистота и скорость выделения водорода, который высвобождается из получаемых на первой стадии нафтеновых углеводородов. В табл. 1 приведены данные по конверсии и селективности,

полученные при дегидрировании исследованных нафтеновых субстратов на катализаторе 3%Pt/C. Эксперименты проводили в интервале температур от 260 до 340°C при атмосферном давлении и объемной скорости подачи субстратов 1 ч^{-1} . Однако, для сравнения брали данные, полученные при температуре 320°C , при которой была достигнута близкая к максимальному значению конверсия без образования побочных продуктов реакции. После достижения данной температуры для некоторых субстратов наблюдалось образование продуктов крекинга или гидрогенолиза, которые загрязняют выделяемый водород и снижают потенциальное число циклов гидрирования-дегидрирования. Нафтеновые субстраты для реакции дегидрирования получали предварительным гидрированием соответствующих коммерческих ароматических соединений в реакторе автоклавного типа. Для сравнительных исследований для реакции дегидрирования брали образцы с содержанием основного продукта не менее 99.5%. В то же время, во избежание присутствия в целевых продуктах реакции гидрирования даже следовых количеств кислородсодержащих органических соединений, производящих при обратной реакции дегидрирования образование нежелательных газов CH_4 , CO_2 и особенно CO , отравляющего катализаторы на благородных металлах, особое внимание уделили подготовке исходных ароматических соединений, а также катализатора.

Известно, что помимо контакта горячих LOHC с воздухом другими потенциальными источниками кислорода, способствующего образованию кислородсодержащих органических соединений, могут выступать: а) вода в исходных ароматических углеводородах; б) вода, присутствующая в порах носителя катализатора носителя; в) кислород носителя катализатора. Для устранения воды субстрат и катализатор тщательно готовили и прокаливали в токе азота до полного удаления продуктов разложения: окислов азота, углекислого газа, окиси углерода, водяных паров. Система заполняется азотом и применяется определенный режим нагрева, который исключает резкий нагрев, при котором вода вскипает и смывает платину с поверхности носителя. По достижении $T=150^\circ\text{C}$ нагрев до рабочей температуры проводили в токе водорода со скоростью 40–50 мл/мин. Затем температура фиксируется и проводится активация катализатора в течение 2 ч в токе водорода. После чего подача водорода прекращается и производится подача подготовленного аналогичным образом (без активации) субстрата.

Прямыми следствием эффективности проведенных мероприятий стало отсутствие в пробах всех прогидрированных субстратов даже следовых количеств кислородсодержащих органических соединений. В качестве носителя брали относительно нейтральный углеродный носитель сибунит,

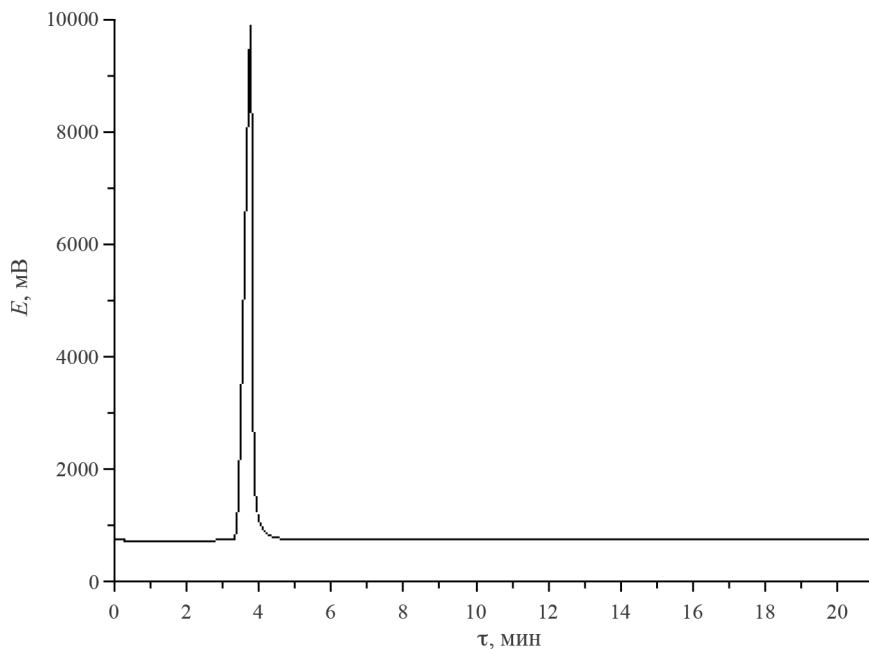


Рис. 1. Хроматограмма газообразных продуктов реакции дегидрирования.

который не только показал высокую эффективность в исследуемых реакциях гидрирования-дегидрирования, но и позволил избежать образования продуктов крекинга [15]. Для всех субстратов в качестве примесей к основному продукту реакции гидрирования были обнаружены только незначительные количества непрореагировавших исходных субстратов, а также их частично гидрированные формы. Отметим при этом, что из-за структурных различий молекул показатель конверсии в 99.5% для каждого из гидрируемых соединений достигается с разной скоростью [19, 20]. Так, если для бициклической молекулы бифенила для достижения данной конверсии на катализаторе 3%Pt/C понадобилось меньше 1 ч, то для изомеров терфенила на это затратили от 5 часов для *пара*-изомера, до 6 ч для *мета*-изомера и 8 ч для *ортого*-изомера. Однако, с учетом цели исследований общее затрачиваемое гидродинамическое время пребывания ароматических углеводородов в автоклаве в данном исследовании не учитывали.

Отличительной особенностью гидрирования бифенила является отсутствие у целевого продукта – бициклогексила – стерических изомеров, в то время как *ортого*-, *мета*- и *пара*-пергидротерфенил – конечные продукты гидрирования *ортого*-, *мета*- и *пара*-терфенила – имеют *цис*- и *транс*-изомеры. Было обнаружено, что кинетика дегидрирования бициклогексила и *цис*- и *транс*-форм пергидро-*пара*-терфенила достаточно хорошо описывается простым выражением скорости, предлагающим первый порядок относительно концен-

трации исходных субстратов: $k_d = (1/t) \times \ln(C_0/C)$, где k_d – константа скорости, C_0 – концентрация субстрата при $t=0$, C – текущая концентрация субстрата [20]. Для других субстратов заметно повышается вероятность описания реакции в соответствии с уравнением 2-го порядка ($k_d = (1/t) \times [(C_0 - C)/(C_0 - C)]$), что может указывать на возрастающую роль влияния конкурентных факторов на реакцию дегидрирования, особенно для *цис*- и *транс*-изомеров пергидро-*ортого*-терфенила. В частности, наблюдались реакции взаимной изомеризации *ортого*-изомера в *мета*- и *пара*-изомеры и циклизация пергидро-*ортого*-терфенила в циклический трифенилен [21].

В то же время анализ газовых проб продуктов реакции дегидрирования всех исследованных субстратов показал наличие в пробе только чистого водорода без примесей легких углеводородов и оксидов углерода (рис. 1). Уверенно отделить водород и компоненты воздуха возможно с использованием набивных колонок, заполненных молекулярными ситами с использованием в качестве газа носителя Ar. В данной работе использовались молекулярные сита СаА. В табл. 2 приведены времена выхода газообразных компонентов, которые могут быть определены с использованием данной колонки.

Вместе с тем следует отметить, что окись углерода не обязательно является конечным продуктом, так как может реагировать с выделяемым в процессе дегидрирования водородом с образованием метана. С другой стороны, углеродный носитель сибунит также не является нейтральным к действию

Таблица 2. Значения времени удерживания анализируемых газов на СаА

Условия анализа	T_r , мин					
	He	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
60°C	3.1	3.7	6.5	9.0	17.2	20.2

водорода и проявляет способность к реакции гидрогенизации ($C + 2H_2 = CH_4$), которая обусловлена диссоциативной активацией водорода [22]. В соответствии с данными метода термопрограммируемого восстановления в водороде [23] максимум на профиле ТПВ, отвечающий процессу метанирования сибунита, соответствует температуре 680°C. При нанесении платины на сибунит максимум пика на ТПВ катализатора 3%Pt/C сильно смещается в сторону низких температур ($T=510^{\circ}C$). Это видимо, вызвано каталитическим эффектом металла [24], который на РФЭ-спектрах выражается в образовании большого числа высокодисперсных электронодефицитных частиц металлической платины Pt^{δ+}, стабилизованных сильным взаимодействием с функционализированной поверхностью сибунита [25]. Происходящий при этом процесс переноса электронов от частиц платины к углероду носителя, по-видимому, способствует блокированию реакции метанирования сибунита, что объясняет отсутствие метана в исследованных нами газовых пробах.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты подтверждают высокую перспективу использования LOHC для целей насыщения, хранения, транспортировки и выделения химически чистого водорода. Полученные данные дают полезную информацию о качестве водорода, выделяемого из исследуемых нафтеновых субстратов путем каталитического дегидрирования. Исходные субстраты не содержат серы, но возможное присутствие в них примесей воды и кислородсодержащих органических соединений может сыграть роль прекурсоров для образования CH₄, CO₂ и, особенно CO, дезактивирующего агента для катализаторов на благородных металлах. Для устранения данных нежелательных процессов провели тщательную подготовку исходных соединений и катализатора перед экспериментами по гидрированию и дегидрированию. Как следствие, было получено высокое качество высвобождаемого из нафтеновых субстратов химически чистого водорода без каталитических ядов, что является определяющим условием сохранения высокой цикличности гетерогенно-кatalитических реакций гидрирования-дегидрирования ароматических соединений без потери емкости по водороду. В то же время можно сказать, что если наличие примесей нежелательных газов в системе

возможно, то по причине недостаточной чистоты подаваемого на гидрирование технического водорода, а также чистоты используемых в качестве LOHC субстратов. Проведенное исследование является важным вкладом в направлении применения возобновляемых источников энергии без выбросов CO_x-газов.

В работе предложена гетерогенно-катализитическая реакция гидрирования-дегидрирования ароматических соединений как многообещающий способ аккумуляции, хранения, транспортировки и получения химически связанного водорода. Исследовано качество водорода, высвобождаемого из нафтеновых субстратов (бициклогексил, орто-, мета- и пара-изомеры пергидротерфенила) в результате каталитического дегидрирования, как ключевого фактора высокой регенерируемости и рекликации систем хранения водорода и его выделения. Показано, что химически чистый водород без примесей метана и оксидов углерода может быть получен путем дегидрирования органических носителей водорода (LOHC), если в отношении исходных ароматических углеводородов и получаемых из них нафтеновых субстратов перед соответственно реакциями гидрирования и дегидрирования была предварительно проведена тщательная термическая обработка в атмосфере инертного газа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках совместного проекта с Китаем, проект 075-15-2023-585 (РФ), №. 2023YFE0198900 (Китай).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Reuß M., Grube Th., Robinius M. et al. // Appl. Energy. 2017. V. 200. P. 290.
- Preuster P., Alekseev A., Wasserscheid P. // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2017. V. 8. P. 445.
- Rao P.Ch., Yoon M. // Energies. 2020. V. 13. P. 6040.
- Makaryan I.A., Sedova I.V., Maksimov A.L. // Rus. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N. 12. P. 1815.
- Jorschick H., Geißelbrecht M., Eßl M. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 14897.
- Дубинин А.М., Финк А.В., Кагарманов Г.Р. // Промышленная энергетика. 2007. № 5. С. 32.
- Хофман Е. Энергетехнологическое использование угля. М.: Энергоиздат, 1983. 328 С.
- Иоффе В.Б. Основы производства водорода. Л.: Гостехиздат, 1960. 427 С.
- Bulgarin A., Jorschick H., Preuster P. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 712.
- Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.Я. Электролиз воды. М.: Химия. 1970. 318 С.
- Tremel A., Wasserscheid P., Baldauf M., Hammer T. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 11457.

12. Cipriani G., Di Dio V., Genduso F., La Cascia D. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 8482.
13. Sekine Y., Higo T. // Topics in Catalysis. 2021. V. 64. P. 470.
14. Cho J.-Y., Kim H., O J.-E., Park B.Y. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 14971525.
15. Кустов Л.М., Каленчук А.Н., Богдан В.И. // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 897.
16. Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 289.
17. Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 6191.
18. Каленчук А.Н., Богдан В.И., Кустов Л.М. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. С. 20.
19. Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. // Fuel. 2020. V. 280. № 15. P. 118625.
20. Kalenchuk A.N., Kustov L.M. // Molecules. 2022. V. 27. № 7. P. 2236.
21. Kustov L.M., Kalenchuk A.N., Dunaev S.F., Bogdan V.I. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 25.
22. Цырульников П.Г., Иост К.Н., Шитова Н.Б., Темерев В.Л. // Катал. хим. нефтехим. пром. 2016. Т. 16. С. 20.
23. Каленчук А.Н., Маслаков К.И., Богдан Т.В. и др. // Изв. АН. 2021. Т. 2. 323.
24. Goethel P.J., Yang R.T. // J. Catal. 1988. V. 111. P. 220.
25. Bogdan V.I., Kalenchuk A.N., Chernavsky P.A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 1. P. 1.

Chemical kinetics and catalysis

HETEROGENEOUS-CATALYTIC REACTION OF HYDROGENATION-DEHYDROGENATION OF AROMATIC COMPOUNDS AS THE BASIS OF ACCUMULATION, STORAGE, AND PRODUCTION OF CHEMICALLY PURE HYDROGEN

A. N. Kalenchuk^{a, b}, V. I. Bogdan^{a, b}, L. M. Kustov^{a, b}, and Teng He^c

^aM. V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991, Moscow, Russia

^bN.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia

^cDalian Institute of Chemical Physics, Dalian, China

e-mail: akalenchuk@yandex.ru

Abstract. The quality of hydrogen released from naphthenic substrates (bicyclohexyl, ortho-, meta-, and para-isomers of perhydroterphenyl) as a result of catalytic dehydrogenation over 3% Pt/C (sibunit) is studied as a key criterion for the high degree of regeneration and recyclization of hydrogen storage systems. It is shown that chemically pure hydrogen without impurities of methane and carbon oxides can be obtained by the dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers (LOHC) if the initial aromatic hydrocarbons and the naphthenic substrates obtained from them were previously thoroughly thermally treated before the hydrogenation and dehydrogenation reactions, respectively, in an inert gas.