

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 4 月 19 日 (19.04.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/068172 A1

(51) 国际专利分类号:

C01B 3/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/101619

(22) 国际申请日: 2016 年 10 月 10 日 (10.10.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 西安交通大学 (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国陕西省西安市咸宁西路28号, Shaanxi 710049 (CN)。

(72) 发明人: 瞿永泉 (QU, Yongquan); 中国陕西省西安市咸宁西路28号, Shaanxi 710049 (CN)。张赛 (ZHANG, Sai); 中国陕西省西安市咸宁西路28号, Shaanxi 710049 (CN)。马媛媛 (MA, Yuanyuan); 中国陕西西安市咸宁西路28号, Shaanxi 710049 (CN)。

(74) 代理人: 北京中济纬天专利代理有限公司 (BEI JING WITAL PATENT AGENCY LTD.); 中国北京市朝阳区东三环北路甲2号8号楼0548室陆薇薇, Beijing 100027 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP,

KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: HYDROGEN-GENERATING SYSTEM AND HYDROGEN-GENERATING METHOD BASED ON METHANAMIDE, DERIVATIVE THEREOF, AND WATER

(54) 发明名称: 基于甲酰胺及其衍生物和水的产氢体系及制氢方法

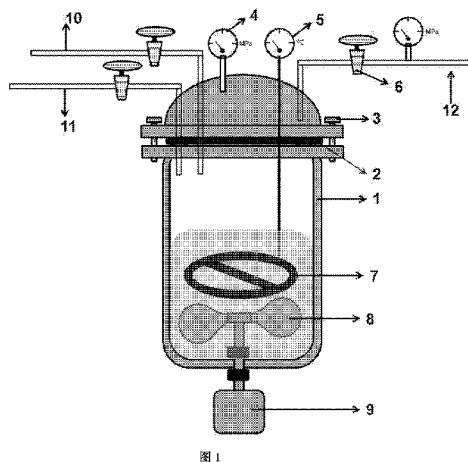


图 1

(57) Abstract: A catalytic hydrogen-generating system based on a hydrogen storage material of methanamide, a derivative thereof, and water, and a hydrogen-generating method using the hydrogen-generating system. The catalytic hydrogen-generating system comprises methanamide, a derivative thereof, water, and a catalyst. The catalytic hydrogen-generating system has a high hydrogen-generating efficiency and high system stability, and can provide stable production of hydrogen for 17 days under 120°C. Average hydrogen production rate can reach $3.85 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ d}^{-1}$, while maximum hydrogen production rate can reach $0.38 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. The components of the system are easy and cheap to obtain.

(57) 摘要: 一种基于甲酰胺及其衍生物和水的储氢材料的催化产氢体系以及使用该产氢体系产氢的方法。催化产氢体系包括甲酰胺及其衍生物, 水和催化剂。该催化产氢体系产氢效率高, 体系的稳定性高, 在 120 °C 可以至少稳定的产氢 17 天, 平均产氢速率可达到 $3.85 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ d}^{-1}$, 最高产氢可达到 $0.38 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 且体系组成成分廉价易得。

WO 2018/068172 A1

基于甲酰胺及其衍生物和水的产氢体系及制氢方法

技术领域

本公开涉及一种产氢体系及利用该体系制备氢气的方法，尤其是涉及一种甲酰胺及其衍生物和水的产氢体系，以及利用该产氢体系制备氢气的方法。

背景技术

氢气被认为是未来最有优势和希望的绿色能源。水作为氢气的理想来源，大量基于电催化和光催化的产氢体系已经被人们研究并发明出来。但是，这种催化体系存在耗能大，效率低等问题。随着研究的深入，其他的液体储氢材料（甲醇，乙醇，异丙醇，甲醛和甲酸）被人们关注。但是，对于这些液体储氢材料存在易燃、易爆、有毒等隐患。因此，这些隐患同样限制着这些体系的实际应用。另外，现在高压液化运输氢气的方式，同样存在着大量的安全隐患。

甲酰胺及其衍生物属于脂肪族酰胺中的单酰胺类，通常用于工业用途，如医药合成、染料合成、用于溶剂等，目前尚未有报道将其用于储氢、制氢的用途。

发明内容

本公开要解决的技术问题是提供一种基于甲酰胺及其衍生物和水的储氢材料的催化产氢体系，实现高效、稳定和安全的产氢。该催化产氢体系产氢效率高，体系的稳定性高，在 120℃ 可以至少稳定的产氢 17 天，平均产氢速率可达到 $3.85 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ，最高产氢可达到 $0.38 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ，体系组成成分廉价易得。

为解决上述技术问题，本公开的催化产氢体系，包括：

甲酰胺及其衍生物，水，催化剂。

优选的，甲酰胺及其衍生物选自 *N,N*-二乙基甲酰胺，*N*-乙基甲酰胺、*N*-甲基甲酰胺和甲酰胺中的任一种或其任意组合；

优选的，催化剂选自铜基或者锌基的催化材料；

进一步优选的，催化剂选自铜盐、氧化铜、锌盐、氧化锌中的任一种或其任

意组合；

更优选的，铜盐选自 CuCl 、 CuCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 CuI 中的一种或其任意组合，锌盐选自 ZnSO_4 、 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或其任意组合。

本公开的甲酰胺及其衍生物和催化剂均可以使用工业级产品，水可以使用蒸馏水。

本公开的催化产氢体系中，各组分的用量为：

以甲酰胺及其衍生物为基础，水的用量为 0-20（体积）%，催化剂用量为 0-1 mmol/mL。

优选的，各组分用量为：以甲酰胺为基础，水的用量为 0-10（体积）%，催化剂用量为 0-0.15 mmol/mL。

进一步优选的，各组分用量为：以甲酰胺及其衍生物为基础，水的用量为 7.5（体积）%，催化剂用量为 0.075 mmol/mL。

本公开还提供一种基于甲酰胺及其衍生物和水的储氢材料的催化产氢体系产氢的方法，包括如下步骤：

在高压反应釜中加入甲酰胺及其衍生物，将适量催化剂加入甲酰胺及其衍生物中，然后再加入适量的水，密闭通入氩气保护，搅拌均匀，将高压反应釜加热至 80-180 °C，即可产生氢气。

氢气的产量可通过每 30 min 采集高压反应釜内气体，测试氢气的含量。

优选的，将高压反应釜加热至 100-140 °C

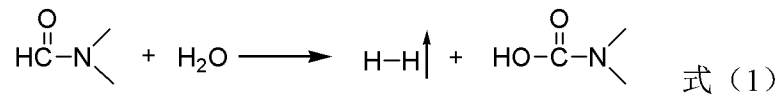
更优选的，将高压反应釜加热到 120 °C。

优选的，甲酰胺及其衍生物选自 *N,N*-二乙基甲酰胺，*N*-乙基甲酰胺、*N*-甲基甲酰胺和甲酰胺中的任一种或其任意组合。

进一步优选的，催化剂选自铜盐、氧化铜、锌盐、氧化锌中的任一种或其任意组合。

更进一步优选的，对产氢剩余的液体进行分离，得到二甲氨基甲酸。

本公开的产氢体系的产氢反应如式（1）所示：



本公开的有益效果为：

- (1) 催化产氢体系产氢效率高，体系的稳定性高；
- (2) 高纯氢气可以直接用于燃料电池、加氢反应和燃烧。因此，这一产氢体系在将来可以用于工业园直接供应氢气，避免了现在高压运输氢气的危险；
- (3) 产氢剩余的液体产品为二甲氨基甲酸，这是一种常用的离子溶剂和化工的工业中间体，附加值高。

附图说明

- 图 1、本公开的产氢体系装置示意图；
- 图 2、CuCl 催化的产氢速率随时间变化曲线；
- 图 3、Cu/Cu₂O 催化剂形成过程表征；
- 图 4、Cu/Cu₂O 催化剂高分辨透射电镜照片；
- 图 5、产生氢气的高分辨质谱分析结果；
- 图 6、不同温度下的产生氢气量随时间的变化曲线；
- 图 7、不同水的浓度下的产生氢气量随时间的变化曲线；
- 图 8、不同的铜盐催化产生氢气量随时间的变化曲线；
- 图 9、不同的锌盐催化产生氢气量随时间的变化曲线
- 图 10、产氢系统的催化稳定性测试结果。

具体实施方式

本公开的产氢体系最主要的工业应用优势就是设备简单。如图 1 所示，本公开的设备可以是如下简单实现方式：包括高压反应釜 1，反应釜顶部通过法兰固定螺栓 3 连接反应釜盖，反应釜盖上设有压力传感器 4、温度传感器 5、氢气采出管道 12、加水管道 10、加 DMF 管道 11，反应釜底部设有电机 9，连接反应釜内部的搅拌桨 8，反应釜内部还设有电加热器。由于 DMF 和水都是无腐蚀的稳定的溶剂，并且反应温度也适中。因此，所要求的高压反应釜的材质为不锈钢材质即可。

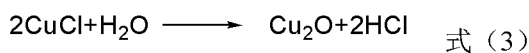
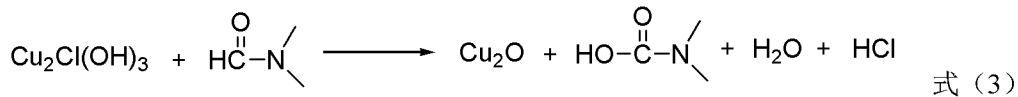
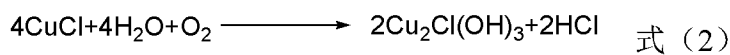
实施例 1

0.3 mmol 的 CuCl 催化剂加入 4 mL DMF 中, 然后再加入 300 μ L 的水, 密闭通入氩气保护, 搅拌均匀。将高压反应釜加热至 120 $^{\circ}$ C, 每 30 min 采集高压反应釜内气体测试氢气的含量。

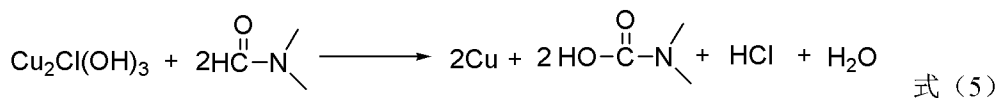
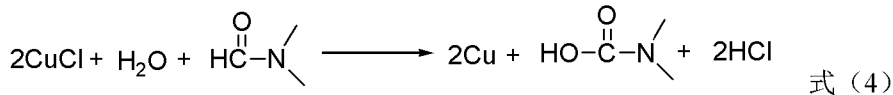
如图 2 所示, 在 120 $^{\circ}$ C 的反应温度下, 催化体系前 1.5 h 几乎没有氢气产生。之后的 0.5 h 反应, 氢气的产生速率可以达到 0.013 mol_{H₂} mol_{Cu}⁻¹ h⁻¹。当反应 2 小时后, 氢气的产生速率可以稳定在 0.38 mol_{H₂} mol_{Cu}⁻¹ h⁻¹。与此同时, 不加水、CuCl 催化剂或者 DMF, 产氢的速率几乎不会发生。

前两小时的反应时间是原位产生 Cu/Cu₂O 纳米催化剂诱导形成过程, 包括两个组分的形成。反应方程式如式 (2) 至式 (5) 所示。

1. 形成 Cu₂O 粒子:



2. 形成 Cu 纳米粒子



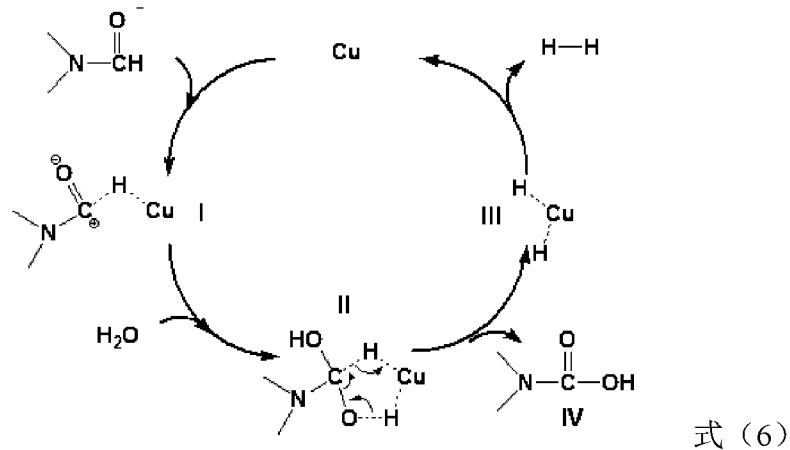
商业化的 CuCl 粉末是平均粒径大于 500 nm 的无规则颗粒。当反应 0.5 h 后, 所得到的催化剂的平均粒径明显减小。最后, 经过两个小时的反应过程形成了均匀的平均粒径为 61.9 $\pm$ 10.7 nm 的 Cu/Cu₂O 纳米催化剂。如图 3 所示, XRD 谱图可以明显的反应这一变化过程。同时, 不断明显而且变窄的 UV-Vis 吸收光谱也能够反应均匀的 Cu₂O 纳米粒子的形成。

从图 4 的高分辨 TEM 照片上, 可以看到 Cu 纳米粒子均匀的分布在 Cu₂O 颗粒表面。这一结论可以从它们清晰的晶格条纹得出。0.178 nm 的晶格条纹间距对

应于 Cu 纳米粒子的 (200) 晶面, 而 0.238 nm 的晶格条纹间距对应于 Cu₂O 的 (111) 晶面。

对产生的氢气进行高分辨质谱分析, 参见图 5 所示。

基于前面的分析, 发明人得出本公开的催化产氢的可能的反应机理如下式 (6) 所示:



实施例 2

重复实施例 1 的实验, 改变反应温度进行比较, 结果如图 6 所示

如图 6 所示, 温度不但影响 Cu/Cu₂O 形成的时间, 同时还影响氢气的产生速度。随着温度从 100 °C 增加到 140 °C, Cu/Cu₂O 纳米催化剂形成的时间从 6 h 缩短至 2 h, 最后只需要 0.5 h。同时, 氢气的产生速率随着温度的升高而不断加快。氢气的产生速率为 0.033 mol_{H₂} mol_{Cu}⁻¹ h⁻¹, 0.38 mol_{H₂} mol_{Cu}⁻¹ h⁻¹ 和 0.51 mol_{H₂} mol_{Cu}⁻¹ h⁻¹ 分别对应于 100 °C, 120 °C 和 140 °C 的反应温度。

实施例 3

重复实施例 1 的实验, 改变反应体系中水的用量, 结果如图 7 所示。

其中, 水在这个反应体系中起到重要的作用;

一, 它是形成 Cu/Cu₂O 催化剂的重要反应物。从上述的反应方程式可以看出, CuCl 必须在水存在的条件进行;

二, 水会影响催化产氢的速率。如图 7 所示, 当水的浓度从 0.025 mL/mL 增加到 0.075 mL/mL 时, 产氢的速率从 0.17 mol_{H₂} mol_{Cu}⁻¹ h⁻¹ 增加到 0.38 mol_{H₂} mol_{Cu}⁻¹ h⁻¹。继续增加水的浓度至 0.10 mL/mL, 产氢的速率降低至 0.14 mol_{H₂} mol_{Cu}⁻¹ h⁻¹。很明显, 最佳的水的浓度为 0.075 mL/mL。但是实验表明, 水的浓度

在 0-10 mL/mL 的范围内都可以产生氢气；

三，水为产生的氢气提高一个氢源。这一结果可以从高分辨质谱分析结果表明。如图七所示，对于普通的水产生的氢气，它们的分子量可以看出是 2 g/mol。但是当用重水替换普通的水源后，产生氢气的分子量为 3 g/mol。这就说明，产生的氢气中的一个氢原子为来源于氘水中的氘氢。因此，很明显水参与到产生反应中，并且提供一个氢原子。而另一个氢原子则来源于 DMF 分子。

实施例 4

重复实施例 1 的实验，改变铜基催化剂的种类，结果如图 8 所示。

由图 8 可看出，不同的铜基催化剂 (CuCl 、 CuCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CuI 和 CuO) 都可以催化这一产氢反应。尽管不同的铜盐催化产氢的速率不同，但它们在经历一段诱导反应后，都可以成功的催化产生氢气。

实施例 5

重复实施例 1 的实验，改变锌基催化剂的种类，结果如图 9 所示。

由图 9 可看出，不同的锌基催化剂 (ZnO 、 ZnSO_4 、 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) 同样也可以起到类似的催化产氢的作用。与铜基催化剂类似经过一定时间的活化过程后，它们同样可以成功的催化产生氢气。

实施例 6

重复实施例 1 的实验，对催化稳定性进行评价，结果如图 10 所示。

由图 10 可看出， CuCl 前驱体的催化产氢体系具有很好的催化稳定性。这一催化体系可以在 120 °C 的反应条件下，至少稳定的催化 17 天。而这其中的平均产氢速率为 $3.85 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 。而基于每一个暴露的 Cu 催化中心的 TON 值可以达到 87725。

以上显示和描述了本公开的基本原理、主要特征和本公开的优点。本行业的技术人员应该了解，本公开不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中描述的只是说明本公开的原理，在不脱离本公开精神和范围的前提下本公开还会有各种变化和改进，这些变化和改进都落入要求保护的本公开范围内。

权利要求书

1、一种催化产氢体系，包括：

甲酰胺及其衍生物，水，催化剂。

2、根据权利要求1所述的产氢体系，其特征在于，优选的，所述的甲酰胺及其衍生物选自 *N,N*-二乙基甲酰胺，*N*-乙基甲酰胺、*N*-甲基甲酰胺和甲酰胺中的任一种或其任意组合。

3、根据权利要求1或2所述的产氢体系，其特征在于，所述的催化剂选自铜基或者锌基的催化材料或其组合。

4、根据权利要求1或2所述的产氢体系，其特征在于，所述的催化剂选自铜盐、氧化铜、锌盐、氧化锌中的任一种或其任意组合。

5、根据权利要求4所述的产氢体系，其特征在于，所述的铜盐选自 CuCl 、 CuCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 CuI 中的一种或几种，所述的锌盐选自 ZnSO_4 、 ZnCl 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})$ 或 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或几种。

6、根据权利要求1所述的产氢体系，其特征在于，各组分的用量为：以甲酰胺及其衍生物为基础，水的用量为 0-20(体积)%，催化剂用量为 0-1 mmol/mL。

7、根据权利要求6所述的产氢体系，其特征在于，各组分用量为：以甲酰胺为基础，水的用量为 0-10(体积)%，催化剂用量为 0-0.15 mmol/mL。

8、一种基于甲酰胺及其衍生物和水的储氢材料的催化产氢体系产氢的方法，包括如下步骤：

在高压反应釜中加入甲酰胺及其衍生物；

将适量催化剂加入甲酰胺及其衍生物中；

然后再加入适量的水，密闭通入氩气保护，搅拌均匀；

将高压反应釜加热至 80-180℃，即可产生氢气。

9、根据权利要求8所述的方法，其特征在于，将高压反应釜加热至 100-140℃。

10、根据权利要求8所述的方法，其特征在于，所述的甲酰胺及其衍生物选自 *N,N*-二乙基甲酰胺，*N*-乙基甲酰胺、*N*-甲基甲酰胺和甲酰胺中的任一种或其任意组合。

11、根据权利要求8所述的方法，其特征在于，所述的催化剂选自铜盐、氧化铜、锌盐、氧化锌中的任一种或其任意组合。

12、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，对产氢剩余的液体进行分离，得到二甲氨基甲酸。

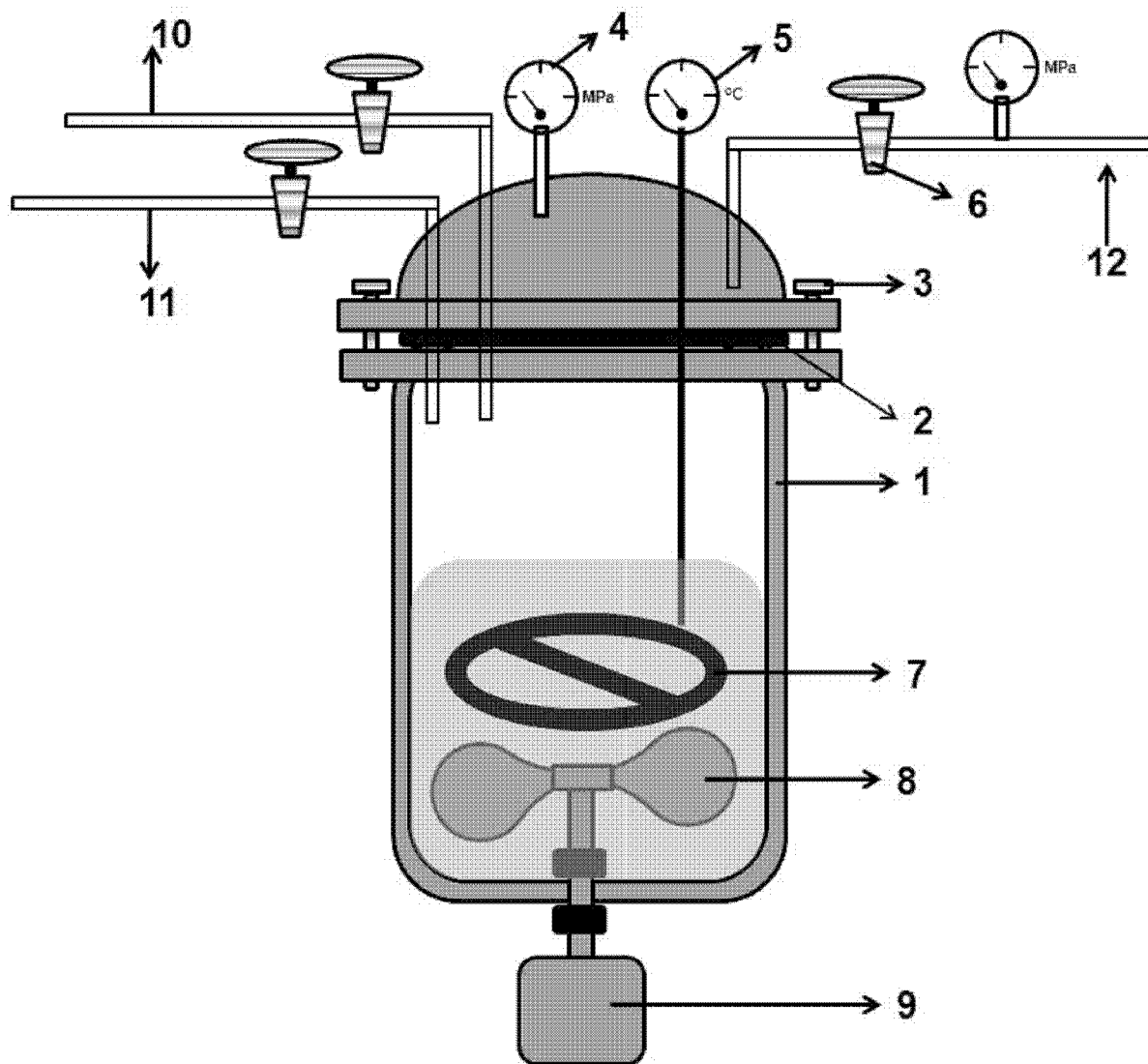


图 1

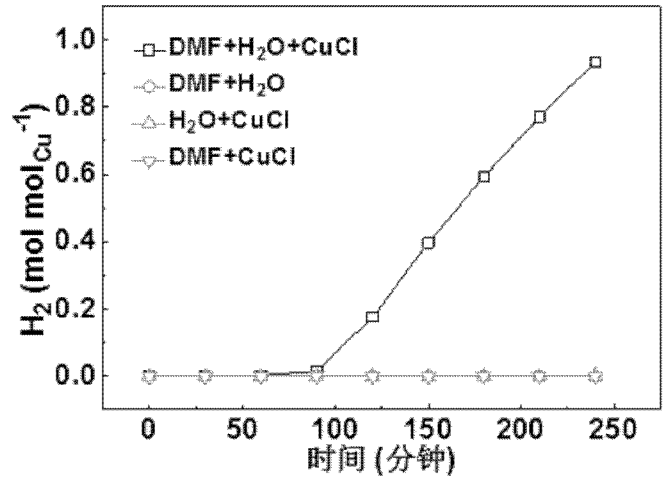


图 2

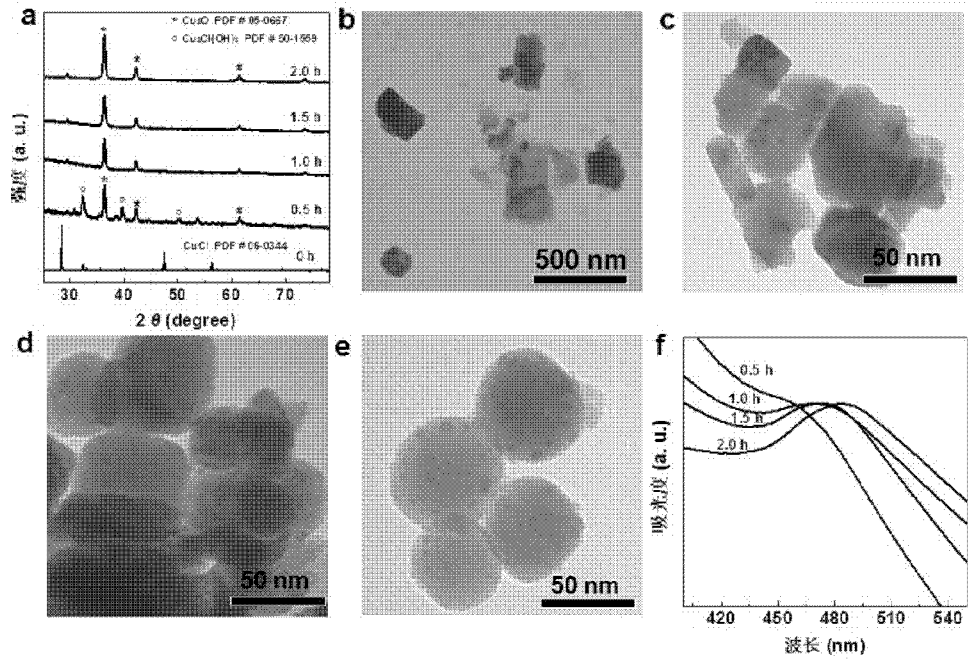


图 3

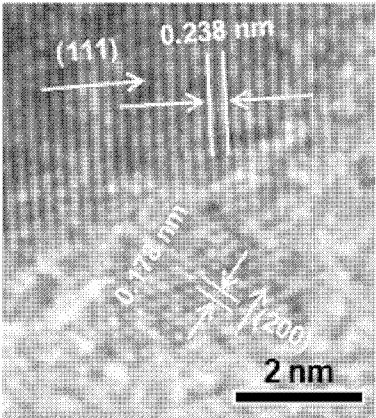


图 4

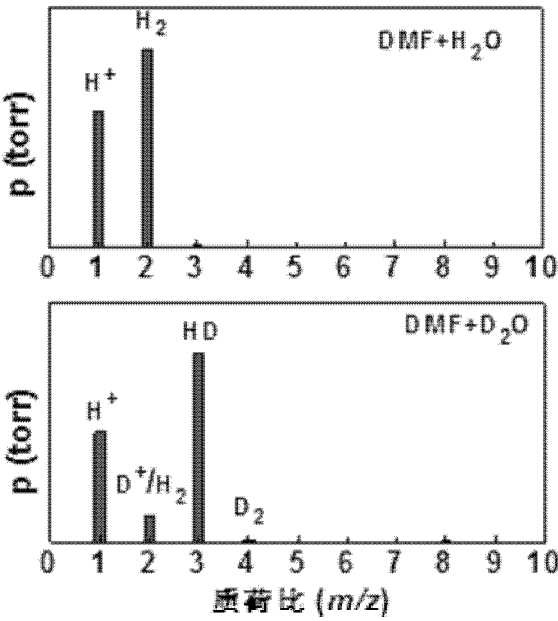


图 5

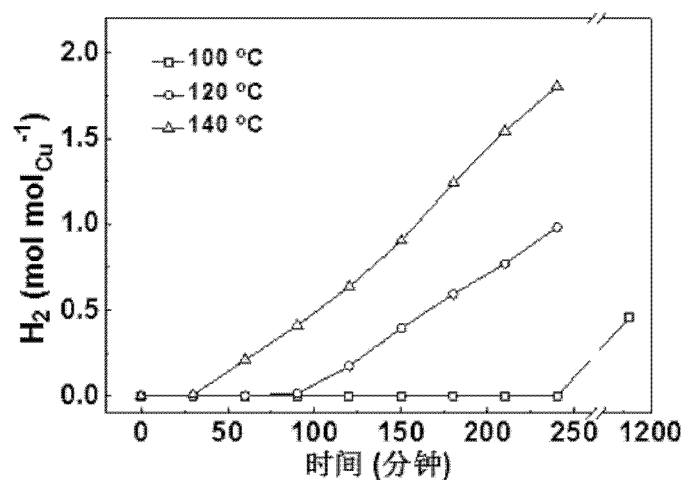


图 6

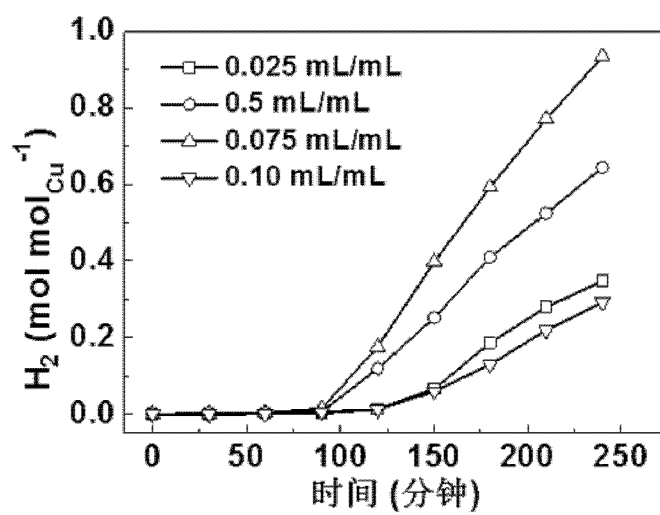


图 7

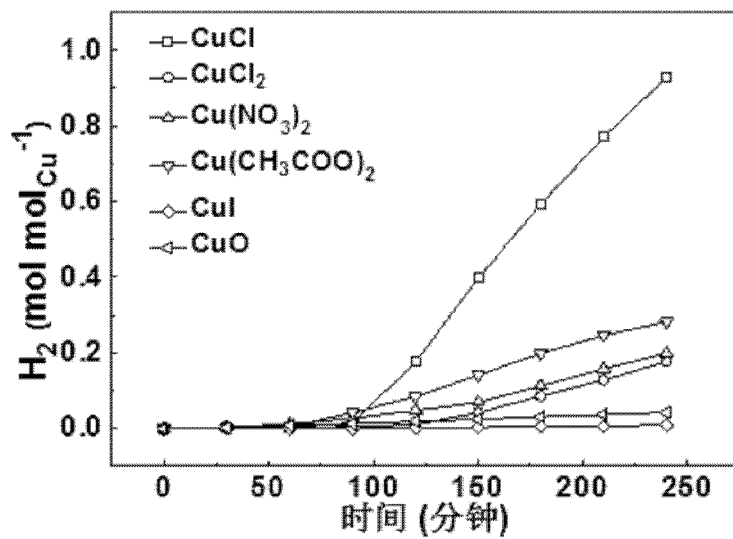


图 8

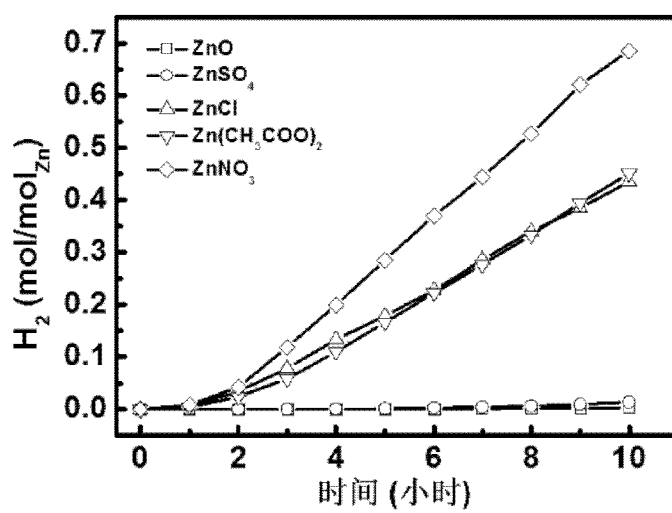


图 9

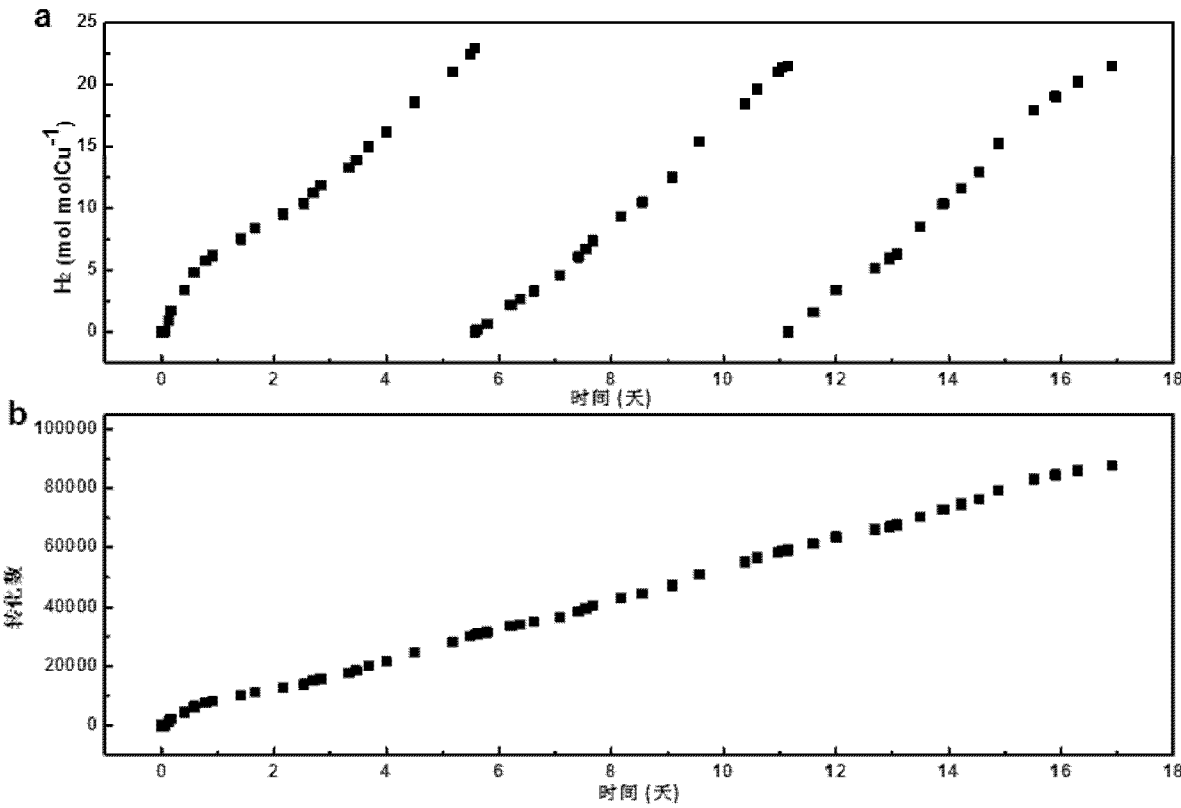


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/101619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 3/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNABS, CNKI, ISI WEB OF KNOWLEDGE, CAPLUS(STN), REGISTRY(STN): 酰胺, 氢, 水, 铜, 锌, DMF, amide, hydrogen, product, evolution, H₂O, water, Cu, Zn, dimethylformamide, 1333-74-0, 68-12-2, 617-84-5, 647-45-2, 123-39-7, 75-12-7

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YU, J.Y. et al., "Homogeneous Catalytic Production of Hydrogen and Other Molecules from Water-DMF Solutions", Inorganic Chimica Acta, 170(2), 17 April 1990 (17.04.1990), ISSN: 0020-1693, pages 145-147	1-2, 6-10, 12
A	YU, J.Y. et al., "Homogeneous Catalytic Production of Hydrogen and Other Molecules from Water-DMF Solutions", Inorganic Chimica Acta, 170(2), 17 April 1990 (17.04.1990), ISSN: 0020-1693, pages 145-147	3-5, 11
X	CN 101074120 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 21 November 2007 (21.11.2007), description, pages 7-8, and embodiments 14, 15 and 16, and claims 1-9	1-2, 6-10, 12
A	CN 101074120 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 21 November 2007 (21.11.2007), description, pages 7-8, and embodiments 14, 15 and 16, and claims 1-9	3-5, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 June 2017	Date of mailing of the international search report 12 July 2017
---	--

Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Shikun Telephone No. (86-10) 61648378
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/101619

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LI, X.N. et al., "A Resource Recycling Technique of Hydrogen Production from the Catalytic Degradation of Organics in Waste-water", Science in China Series B: Chemistry, 51(11), 30 November 2008 (30.11.2008), ISSN: 1006-9291, pages 1118-1126	1-2, 6-10, 12
A	LI, X.N. et al., "A Resource Recycling Technique of Hydrogen Production from the Catalytic Degradation of Organics in Waste-water", Science in China Series B: Chemistry, 51(11), 30 November 2008 (30.11.2008), ISSN: 1006-9291, pages 1118-1126	3-5, 11
X	孔令鸟 等, "Sn 改性 Raney Ni 催化分解 N, N-二甲基甲酰胺的研究", 高校化学工程学报, 24(2), 30 April 2010 (30.04.2010), ISSN: 1003-9015, pages 214-220, (KONG, Lingniao et al., "Catalytic Decomposition of N,N-dimethylformamide over Raney Ni Catalysts Modified with Sn", Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities)	1-2, 6-10, 12
A	孔令鸟 等, "Sn 改性 Raney Ni 催化分解 N, N-二甲基甲酰胺的研究", 高校化学工程学报, 24(2), 30 April 2010 (30.04.2010), ISSN: 1003-9015, pages 214-220, (KONG, Lingniao et al., "Catalytic Decomposition of N,N-dimethylformamide over Raney Ni Catalysts Modified with Sn", Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities)	3-5, 11
X	孔令鸟 等, "Sn 修饰的 Ni/Al2O3 对降解 N, N-二甲基甲酰胺制氢反应的催化性能", 中国科技论文在线, 5(3), 31 March 2010 (31.03.2010), ISSN: 1673-7180, pages 240-244, (KONG, Lingniao et al., "Catalytic Performance of Sn Modified Ni/Al2O3 for Degradation of N, N-dimethylformamide for H2 Production", Sciencepaper Online)	1-2, 6-10, 12
A	孔令鸟 等, "Sn 修饰的 Ni/Al2O3 对降解 N, N-二甲基甲酰胺制氢反应的催化性能", 中国科技论文在线, 5(3), 31 March 2010 (31.03.2010), ISSN: 1673-7180, pages 240-244, (KONG, Lingniao et al., "Catalytic Performance of Sn Modified Ni/Al2O3 for Degradation of N, N-dimethylformamide for H2 Production", Sciencepaper Online)	3-5, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/101619

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101074120 A	21 November 2007	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/101619

A. 主题的分类 C01B 3/02 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C01B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) WPI, EPODOC, CNABS, CNKI, ISI WEB OF KNOWLEDGE, CAPLUS (STN), REGISTRY (STN); 酰胺, 氢, 水, 铜, 锌, DMF, amide, hydrogen, produc+, evolut+, H2O, water, Cu, Zn, dimehthylformamide, 1333-74-0, 68-12-2, 617-84-5, 647-45-2, 123-39-7, 75-12-7																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>YU, J.Y. 等. "Homogeneous catalytic production of hydrogen and other molecules from water-DMF solutions" Inorganic Chimica Acta, 第170卷, 第2期, 1990年 4月 17日 (1990 - 04 - 17), ISSN: 0020-1693, 第145-147页</td> <td>1-2, 6-10, 12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>YU, J.Y. 等. "Homogeneous catalytic production of hydrogen and other molecules from water-DMF solutions" Inorganic Chimica Acta, 第170卷, 第2期, 1990年 4月 17日 (1990 - 04 - 17), ISSN: 0020-1693, 第145-147页</td> <td>3-5, 11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101074120 A (浙江工业大学) 2007年 11月 21日 (2007 - 11 - 21) 说明书第7-8页, 实施例十四、十五、十六, 权利要求1-9</td> <td>1-2, 6-10, 12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101074120 A (浙江工业大学) 2007年 11月 21日 (2007 - 11 - 21) 说明书第7-8页, 实施例十四、十五、十六, 权利要求1-9</td> <td>3-5, 11</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	YU, J.Y. 等. "Homogeneous catalytic production of hydrogen and other molecules from water-DMF solutions" Inorganic Chimica Acta, 第170卷, 第2期, 1990年 4月 17日 (1990 - 04 - 17), ISSN: 0020-1693, 第145-147页	1-2, 6-10, 12	A	YU, J.Y. 等. "Homogeneous catalytic production of hydrogen and other molecules from water-DMF solutions" Inorganic Chimica Acta, 第170卷, 第2期, 1990年 4月 17日 (1990 - 04 - 17), ISSN: 0020-1693, 第145-147页	3-5, 11	X	CN 101074120 A (浙江工业大学) 2007年 11月 21日 (2007 - 11 - 21) 说明书第7-8页, 实施例十四、十五、十六, 权利要求1-9	1-2, 6-10, 12	A	CN 101074120 A (浙江工业大学) 2007年 11月 21日 (2007 - 11 - 21) 说明书第7-8页, 实施例十四、十五、十六, 权利要求1-9	3-5, 11
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	YU, J.Y. 等. "Homogeneous catalytic production of hydrogen and other molecules from water-DMF solutions" Inorganic Chimica Acta, 第170卷, 第2期, 1990年 4月 17日 (1990 - 04 - 17), ISSN: 0020-1693, 第145-147页	1-2, 6-10, 12															
A	YU, J.Y. 等. "Homogeneous catalytic production of hydrogen and other molecules from water-DMF solutions" Inorganic Chimica Acta, 第170卷, 第2期, 1990年 4月 17日 (1990 - 04 - 17), ISSN: 0020-1693, 第145-147页	3-5, 11															
X	CN 101074120 A (浙江工业大学) 2007年 11月 21日 (2007 - 11 - 21) 说明书第7-8页, 实施例十四、十五、十六, 权利要求1-9	1-2, 6-10, 12															
A	CN 101074120 A (浙江工业大学) 2007年 11月 21日 (2007 - 11 - 21) 说明书第7-8页, 实施例十四、十五、十六, 权利要求1-9	3-5, 11															
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																	
国际检索实际完成的日期 2017年 6月 20日		国际检索报告邮寄日期 2017年 7月 12日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 李士坤 电话号码 (86-10)61648378															

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	LI, X.N. 等. "A resource recycling technique of hydrogen production from the catalytic degradation of organics in waste-water" Science in China Series B: Chemistry, 第51卷, 第11期, 2008年 11月 30日 (2008 - 11 - 30), ISSN: 1006-9291, 第1118-1126页	1-2, 6-10, 12
A	LI, X.N. 等. "A resource recycling technique of hydrogen production from the catalytic degradation of organics in waste-water" Science in China Series B: Chemistry, 第51卷, 第11期, 2008年 11月 30日 (2008 - 11 - 30), ISSN: 1006-9291, 第1118-1126页	3-5, 11
X	孔令鸟等. "Sn改性Raney Ni催化分解N, N-二甲基甲酰胺的研究" 高校化学工程学报, 第24卷, 第2期, 2010年 4月 30日 (2010 - 04 - 30), ISSN: 1003-9015, 第214-220页	1-2, 6-10, 12
A	孔令鸟等. "Sn改性Raney Ni催化分解N, N-二甲基甲酰胺的研究" 高校化学工程学报, 第24卷, 第2期, 2010年 4月 30日 (2010 - 04 - 30), ISSN: 1003-9015, 第214-220页	3-5, 11
X	孔令鸟等. "Sn修饰的Ni/Al ₂ O ₃ 对降解N, N-二甲基甲酰胺制氢反应的催化性能" 中国科技论文在线, 第5卷, 第3期, 2010年 3月 31日 (2010 - 03 - 31), ISSN: 1673-7180, 第240-244页	1-2, 6-10, 12
A	孔令鸟等. "Sn修饰的Ni/Al ₂ O ₃ 对降解N, N-二甲基甲酰胺制氢反应的催化性能" 中国科技论文在线, 第5卷, 第3期, 2010年 3月 31日 (2010 - 03 - 31), ISSN: 1673-7180, 第240-244页	3-5, 11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/101619

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 101074120 A	2007年 11月 21日	无	