



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101541668 B

(45) 授权公告日 2012.05.09

(21) 申请号 200780043146.2

(22) 申请日 2007.10.17

(30) 优先权数据

06122534.8 2006.10.18 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.05.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2007/054222 2007.10.17

(87) PCT申请的公布数据

W02008/047312 EN 2008.04.24

(73) 专利权人 洛桑聚合联合学院

地址 瑞士洛桑

(72) 发明人 G·劳伦斯基 C·菲莱 P·迪森

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙爱

(51) Int. Cl.

C01B 3/22 (2006.01)

C01B 31/20 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4597363 A1, 1986.07.01,

Jenner G. et al. Formaldehyde and formates as sources of synthesis gas via ruthenium-catalyzed decomposition reactions. 《JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS》. 1991,

GAO Y. et al. The interconversion of formic acid and hydrogen/carbon dioxide using a binuclear ruthenium complex catalyst. 《J. Chem. Soc., Dalton Trans.》. 2000, 第64卷(第3期),

审查员 王富强

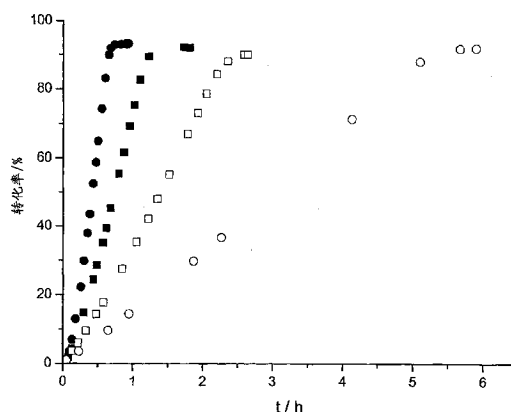
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 6 页

(54) 发明名称

由甲酸生产氢气

(57) 摘要

本发明涉及在催化反应中由甲酸生产氢气和二氧化碳的方法,所述反应在宽的温度范围内并且已经在室温下(25℃)的水溶液中进行。该反应是有利的,因为它可以调节到在高达约90升H₂/分钟/升反应器体积的非常高的速率下进行。所生产的气体不含一氧化碳。本发明的方法特别适合于为发动机、燃料电池或化学合成提供氢气。



1. 在催化化学反应中由甲酸 HCOOH 生产氢气和二氧化碳的方法，
所述反应进行的条件为：

- 在水溶液中；
- 在 $15 \sim 220^\circ\text{C}$ 的温度下；
- 在加入的甲酸盐的存在下，和
- 在催化剂的存在下，所述催化剂包含通式 (I) 的络合物：



其中，M 是选自 Ru、Rh、Ir、Pt、Pd 和 Os 的金属；

n 在 $1 \sim 4$ 范围内；

L 是包含至少一个磷原子的配体，所述磷原子通过配位键与所述金属结合，所述磷配体还至少包含芳基和亲水基团，其中如果 $n > 1$ ，L 可以彼此不同；

其中式 (I) 的络合物任选地包含其它配体并且以盐的形式提供或者是中性的。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述反应在 $75 \sim 140^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

3. 权利要求 1 的方法，其中使用催化剂，所述催化剂在至多 140°C 的温度下和 $1 \sim 8$ 范围内的 pH 值下是稳定的。

4. 权利要求 1 的方法，其中在所述反应容器中，甲酸：甲酸根 $\text{HCOOH} : \text{HCOO}^-$ 的摩尔比在 $1 : 20 \sim 30 : 1$ 范围内。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述反应在 pH 值在 $1 \sim 6$ 范围内的水溶液中进行。

6. 权利要求 1 的方法，其在 $0.5 \sim 600$ 巴的 H_2 分压下进行。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂的至少一种配体 L 的所述亲水基团选自磺酸根、羧酸根和 / 或氢氧根。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述化学反应在催化剂的存在下进行，所述催化剂包含单 -、双 - 和 / 或三磺化的三苯基磷或它的水溶性盐。

9. 权利要求 1 的方法，其中 M 是钨。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述化学反应不产生任何一氧化碳。

11. 权利要求 1 的方法，它是在 120 巴或更高的压力下进行的。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述氢气连续地生成，甲酸连续地加到反应容器中。

13. 权利要求 1 的方法，其中在催化反应中由甲酸 HCOOH 连续地生产氢气和二氧化碳，所述反应在反应容器中在 $15\text{--}220^\circ\text{C}$ 范围内的温度下进行，其中所述化学反应不产生任何一氧化碳 CO 。

14. 权利要求 1 或 13 的方法，其中二氧化碳处于超临界状态下。

15. 权利要求 1 或 13 的方法，它在高于 31°C 和 73 巴 CO_2 分压下进行。

16. 权利要求 1 的方法，其中在催化化学反应中由甲酸 HCOOH 连续地生产氢气和二氧化碳，所述反应是在反应容器中在 $15\text{--}220^\circ\text{C}$ 范围内的温度下、在加入的甲酸盐的存在下、在高于 1 巴的压力下进行的。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述催化剂在 $\geq 60^\circ\text{C}$ 下是稳定的和 / 或在 25°C 下以至少 50g 催化剂 / L 水溶解于水中。

18. 权利要求 16 的方法，它连续地生产 $10 \sim 90$ 升 H_2 / 分钟 / 升反应容器体积。

19. 权利要求 16 的方法，其中所述化学反应不产生任何一氧化碳。

20. 权利要求 16 的方法,它是在 120 巴或更高的压力下进行的。

21. 权利要求 16 的方法,其中在所述反应容器中,甲酸:甲酸根 $\text{HCOOH} : \text{HCOO}^-$ 的摩尔比在 20 : 1 ~ 30 : 1 范围内。

22. 产生能量的方法,所述方法包括以下步骤:

- 根据权利要求 1、13 或 16 中的任意一项生产氢气;
- 将所述氢气导入能够通过使用氢气产生能量的过程和 / 或设备中;和
- 通过使用所述氢气产生能量。

由甲酸生产氢气

技术领域

[0001] 本发明涉及由甲酸生产氢气和二氧化碳的方法,并涉及生产能量的方法。

[0002] 本发明之前的现有技术和问题

[0003] 氢气, H_2 , 是有多方面用途的能源并且是多种化学反应的重要原料。因此生产氢气是巨大并且不断增长的工业,在 2004 年,全球产生约 5000 万吨。例如,作为能源,它可以用在燃料电池、内燃机和用于生产电能、动能和 / 或热能形式的能量的化学反应器中,仅举几个例子。对于这些多种应用,认为氢气是连接许多能源主体与多种多样的最终应用的主要载体(美国能源部 2003 年报告)。

[0004] 氢气的高度重要性可以在氢燃料电池的实例中进行说明。尽管水电解给出非常纯的氢气,但按传统方法生产的氢气常常含有对燃料电池中的催化剂有害的一氧化碳。这表明提供用于就地生产高纯度的,包括没有被 CO 污染,的氢气的方法是多么重要。

[0005] 此外,氢气是极易挥发的。其结果是,氢气在高压或低温下存储在钢制的气体容器中,气体容器的重量远远超过其中存储的氢气的重量。

[0006] 氢气在宽的浓度范围内与氧气剧烈反应,这使得大量氢气的存储很危险。

[0007] 鉴于存储挥发性氢气的困难,提供原位制备氢气的方法,换句话说,选定的氢气消耗装置或过程一需要立即制备氢气的方法是特别的目标。例如,有利地是提供包含氢燃料电池或氢气驱动的内燃机的车辆,该车辆由消耗氢气的反应中产生的能量驱动。优选地,此类车辆不需要用于存储氢气的重且危险的容器。

[0008] 通常,本发明试图在合适的反应器中以廉价、有效的方式,并且如果需要的话在高压下,提供氢气用于直接在消耗氢气的过程或设备中使用。

[0009] JP2005-289742 中公开了由甲酸生产氢气和二氧化碳的方法。然而,所述反应在 $250 \sim 600^\circ\text{C}$ 的温度下进行,并且因此不是非常实用。

[0010] US4597363 公开了通过草酸向甲酸的转化反应,随后通过在高温下由甲酸形成氢气和二氧化碳,来生产用于燃料电池的氢气的方法。

[0011] 在这两个现有技术文献中,氢气以低转化速率、比较高的温度获得并处于低气压下。本发明的目标是提供以更高的反应速率在 $30 \sim 180^\circ\text{C}$ 范围内的温度下并在合意的 / 非常高的气压下产生氢气的方法。

[0012] Istvan Józai 和 Ferenc Joó 在“使用水溶性的铑 (I)-叔膦络合物催化剂对碳酸钙和二氧化碳的含水混合物进行加氢”(Journal of Molecular Catalysis A:Chemical 224(2004)87-91) 中公开了在含有 H_2 和 CO_2 的气相下从碳酸钙中获得甲酸钙的方法。还报道了 $Ca(HCOO)_2$ 在相同的催化剂作用下分解为 H_2 和 CO_2 。再一次,只获得了低转化速率和低气体压力。

[0013] Jenner 等人 (Journal of Molecular Catalysis, 64(1991)337-347) 公开了甲酸,更精确的说是水溶液中的甲酸甲酯,分解为氢气、 CO_2 和 CO(1%)。在该反应中,CO 在中间步骤产生,这是它在最终产物中出现的原因。公开了 $Ru_3(CO)_{12}$ 和三丁基膦作为催化剂。此外,反应混合物中不加入甲酸盐。考虑到该文献,本发明的目标是避免产品侧的 CO 杂质,使

用甲酸作为 H_2 和 CO_2 源,避免副产物甲醇的生成并且能够在更低的温度下仍以高转化效率和高速率进行所述反应。

[0014] R.Laine 等人 (Journal of American Chemical Society, 99(1) (1977) p. 252-253) 公开了羰基钌催化剂在非常稀的乙氧基乙醇溶剂中进行的水煤气转换反应中的用途。报道了在相同体系中的比较慢的甲酸或甲酸盐向氢气和 CO_2 的转化 (甲酸的半衰期约 300s)。所述具有高于 1.5 (mol/mol) 的 $KOH/HCOOH$ 摩尔比的非常稀的乙氧基乙醇溶液使得该反应不适合于实际应用。

[0015] Khai 等人 (Journal of organometallic chemistry, 309 (1986) p. C63-C66) 公开了硝基-和卤代芳族化合物在甲酸存在下的还原反应,后者在反应过程中分解。该反应在有机溶剂 (THF、苯、DMF) 中并且在不溶于水的三苯基钌催化剂的存在下发生。所述硝基-和卤代芳族化合物的还原反应不是本发明的主题。

[0016] King 等人 (Inorganica Chimica Acta, 237 (1-2) (1995), p. 65-69) 报道了甲酸在包含铑 (III) 和 NO^{2-} 的水溶液的体系中的分解。该反应中, NO^{2-} 全部消耗并转化为 N_2O 。所述催化剂在反应过程中迅速地失活变为不可溶的金属 Rh。本发明的目标是以催化剂再循环的连续方式将甲酸转化为氢气。此外,具体的其它产物是不想要的。

[0017] Gao 等人 (J. Chem. Soc., (2000), p. 3212-3217 和 Chem. Comm. (1998), 2365-2366,) 公开了甲酸和 H_2/CO_2 在包含两种双-(二苯基膦)甲烷配体的双核钌催化剂的存在下在丙酮溶液中的相互转换。他们使用对空气/氧气敏感的体系和催化剂,这些体系和催化剂在活化过程中释放 CO 。丙酮是挥发性的且可燃的溶剂。

[0018] FR1228452 公开了甲酸在包含其它脂肪酸的混合物中在包含金属的催化剂,例如与活性炭结合的锌铜合金,的作用下的分解。该反应进行的很慢并且转化效率在 80 ~ 90% 左右。本发明的目标是在无其它脂肪酸存在下并且在更高的转化效率下进行甲酸的转化。

[0019] 本发明的目标是提供以增加速率并在高转化效率下生产氢气的方法。在更高的压力下产生氢气是另一个目标。理想地,在高达 600 巴或更高的合意的 H_2 分压下产生氢气。

[0020] 特别地,目标是以合意的高速率原位产生氢气,用于以对应于待使用的氢气的量直接进料给氢气消耗设备,例如燃料电池、或内燃机、或氢气消耗过程。

[0021] 发明概述

[0022] 本发明的发明者提供由甲酸生产氢气的方法,该方法符合上面讨论的目标并解决了现有技术中的问题。

[0023] 第一方面,本发明提供了在化学反应中由甲酸生产氢气和二氧化碳的方法,所述反应在 20 ~ 200°C 的温度下进行。

[0024] 第二方面,本发明提供了在化学反应中由甲酸生产氢气和二氧化碳的方法,所述反应在含水的介质中进行。优选地,所述反应在 0 ~ 7、1.5 ~ 5、更优选在 2.5 ~ 4.5 范围内的 pH 值下进行。

[0025] 第三方面,本发明提供了在化学反应中由甲酸生产氢气和二氧化碳的方法,所述反应在 1 ~ 1200 巴或更高的气体总压下进行。

[0026] 第四方面,本发明提供了在化学反应中由甲酸生产氢气和二氧化碳的方法,所述反应在 0.5 ~ 600 巴或更高的 H_2 分压下进行。

[0027] 第五方面,本发明提供了在化学反应中由甲酸生产氢气和二氧化碳的方法,所述

反应在甲酸盐 (formate salt) 存在下进行。

[0028] 第六方面,本发明提供了在化学反应中由甲酸生产氢气和二氧化碳的方法,所述反应在催化剂的存在下进行,所述催化剂优选是通式 (I) 的络合物:

[0029] $M(L)_n$ (I)

[0030] 其中, M 是选自 Ru、Rh、Ir、Pt、Pd 和 Os 的金属,优选 Ru;

[0031] L 是包含至少一个磷原子的配体或碳烯,所述磷原子通过配位键与所述金属结合, L 还至少包含芳基和亲水基团。

[0032] n 为 1 ~ 4;

[0033] 其中式 (I) 的络合物任选地包含其它配体,并且以盐的形式提供或者是中性的。

[0034] 第七方面,本发明提供了在受控制的量和 / 或气压下生产氢气的方法,包括根据本发明进行反应。

[0035] 第八方面,本发明提供了为消耗氢气的过程和 / 或设备生产氢气的方法,所述方法包括以下步骤:

[0036] - 根据本发明的方法生产氢气;和

[0037] - 将所述氢气导入消耗氢气的过程和 / 或设备。

[0038] 第九方面,本发明提供了产生能量的方法,所述方法包括以下步骤:

[0039] - 根据本发明生产氢气;

[0040] - 任选地将氢气与 CO₂ 分开;

[0041] - 将所述氢气导入能够通过使用氢气产生能量的过程和 / 或设备;和

[0042] - 通过使用所述氢气产生能量。

[0043] 在其它方面,本发明涉及生产包含氢气并且不含一氧化碳 (CO) 的气体的方法,其中所述化学反应在 15 ~ 220°C 的温度下进行。

[0044] 另一方面,本发明提供了在具体的化学反应例如化学合成中提供氢气作为反应物的方法,所述方法包括以下步骤:根据本发明产生氢气,任选地从所述获得的气体中除去 CO₂, 和导入所述氢气以便将其提供给具体的化学反应。

[0045] 所述反应优选在水溶液中和在比较低的温度下进行。据信,本发明的方法的化学反应是高度有利的,因为首先,反应产物, H₂ 和 CO₂, 可以很容易地与反应介质中分开并彼此分开。实际上,所述气体在产生时就与反应介质分开了。其次,由于催化剂在反应介质中的高溶解度并且实际上在反应产物中溶解度为零,催化剂容易与反应产物分开。这些特征的组合使得本发明的方法成为为人们可以预见的任何目的产生氢气的非常有价值的工具。

[0046] 附图简述

[0047] 附图中,

[0048] 图 1A 图示了可以在其中进行本发明的反应的设备,与此同时,通过 NMR 并通过气体压力测量同时观察原料和反应产物。

[0049] 图 1B 图示了可以在其中进行本发明的反应的反应器。

[0050] 图 2 表明随着时间的变化,温度对本发明的反应的速率和转化率的影响。不同的符号代表在不同温度下进行的实验:100°C (●);90°C (■);80°C (□);和 70°C (○)。

[0051] 图 3 表明随着时间的变化, HCOONa 浓度对本发明的反应的速率和转化率的影响。不同的符号代表在不同的 HCOONa 摩尔浓度下进行的实验:3.6M (○);1.2M (●);

2. 8M(□);和 0.4M(■)。

[0052] 图 4 表明在第一次反应循环中,取决于不同的钌膦催化剂、助催化剂体系,甲酸向氢气和二氧化碳的转化率:[Ru(H₂O)₆](tos)₂+2mTPPTS(■),2mTPPMS(●),2pTPPMS(▲),RuCl₃+2mTPPTS(□),mTPPMS(○),pTPPMS(△)。

[0053] 图 5 图示了本发明的设备:甲酸罐、反应器和应用(燃料电池、机动车辆、加热、化学应用等)。

[0054] 优选实施方案详述

[0055] 本发明提供了产生没有一氧化碳的氢气的方法,所述方法不仅以异常高的速率,而且通过甲酸的供应和/或改变反应容器中的温度,和/或通过改变其它反应参数,可以以容易控制的速率进行。

[0056] 所述反应是耐久的,因为催化剂被完全再循环并且在延长时间内是有效的而没有退化。在本发明的方法中优选使用的催化剂在所述反应的温度和酸性环境中是稳定的。

[0057] 反应条件通常是温和的,因为观察到所述反应在约 20℃,例如 RT(25℃)和更高的温度下,就已经以高转化效率进行了。

[0058] 其中发生反应的反应容器需要基本不渗透水和空气,并且优选耐受下面进一步定义的酸性反应条件。因此,玻璃制品可以构成其中进行本发明的方法的反应的反应容器的材料。

[0059] 如果所述反应在高压下进行,所述反应器当然需要适应所述压力和通过所述化学反应产生的其它条件。因此,根据要产生的压力值可以构建不同材料和尺寸的容器。在非常高的压力下,例如下文描述的那些,可以使用耐氢不锈钢制备的反应器(Hastelloy, Inconel 等)。

[0060] 优选地,所述反应容器包含甲酸入口和/或气体出口。所述气体出口可以作为阀门提供,从而使得可以通过阀门性能控制反应容器内的压力。在所述反应在高于环境压力下在反应容器中进行的情况下,所述甲酸入口优选连接至泵以便可以使甲酸进入到反应容器中的水溶液中,尽管在反应容器内部为高压。

[0061] 所述反应容器优选包含用于测量容器内部的温度和压力的装置,特别是温度计和压力计。

[0062] 本发明的化学反应优选在水溶液中进行,以有水为原则,优选水为唯一溶剂(反应介质)。优选地,所述水溶液是离子的水溶液。对于要进行的本发明的反应,只需要原料、甲酸和催化剂。优选地,所述水溶液中还存在甲酸盐。

[0063] 因此,本发明的方法中优选使用催化剂。换句话说,本发明的方法的化学反应是催化反应。

[0064] 本发明的反应中使用的催化剂优选在 25℃下以至少 50g/L 水溶解于水中。更优选它以至少 100g/L 水,甚至更优选以 150g/L 水和最优选以至少 200g/L 水可溶。

[0065] 当然,也可以用具有较低溶解度的催化剂,例如使用具有比本文报道的那些更高效率的催化剂。

[0066] 重要地,所述催化剂在反应介质,通常是水,中比产生的任何产物更容易溶解,特别在超临界 CO₂ 中,如果该反应在压力足以使 CO₂ 以超临界状态存在的高压下进行。例如,高于 31℃和 73 巴分压,CO₂ 以超临界 CO₂ 存在。因为本发明的方法可以很方便地在这些条

件下进行,所述催化剂优选实际上不溶于超临界 CO_2 ,后者在多种化学反应中用作溶剂。

[0067] 优选地,所述催化剂在水中的溶解度与所述催化剂在超临界 CO_2 中的溶解度的分子比 $> 99.5 : 0.5$,更优选 $> 99.99 : 0.01$,最优选 $> 99.999 : 0.001$ 。

[0068] 此外,所述催化剂在 $\geq 60^\circ\text{C}$,优选 $\geq 80^\circ\text{C}$,优选 $\geq 120^\circ\text{C}$,更优选 $\geq 150^\circ\text{C}$ 和最优选 $\geq 180^\circ\text{C}$ 下是稳定的。出于本发明的目的,稳定是指该催化剂催化至少 5 个,优选 10 个或更多的反应循环而没有可测量的退化或可测量的活性损失。

[0069] 优选地,所述催化剂在下面进一步定义的进行所述反应的 pH 值下是稳定的。

[0070] 优选地,所述催化剂是上面定义的式 (I) 的催化剂, $\text{M}(\text{L})_n$ 。优选地, M 是 Ru 或 Rh,更优选 Ru (钌)。在所述反应过程中, Ru 优选为氧化态 Ru^{II} ,然而,也可以使用更容易获得的 Ru^{III} 。观察到 Ru^{III} 在反应过程中转化为 Ru^{II} 。

[0071] 根据本发明的方法的实施方案,如果 $n > 1$,每个 L 可以不同于另一个 L。

[0072] 式 (I) 中的 L 优选选自芳基膦,更优选苯基膦,例如三芳基膦和 / 或三苯基膦。优选地,所述芳基膦被取代以提高它在水中的溶解度。优选地,所述芳基膦被亲水基团取代。所述亲水基团优选选自例如磺酸根、羧酸根和 / 或氢氧根 (hydroxy)。优选它是磺酸根。

[0073] 优选地,以上式 (I) 中的 L 是磺化的三芳基膦。它可以是单、双或三磺化的芳基膦。优选地,所述三芳基膦是三磺化的。

[0074] 优选地, L 是磺化的三苯基膦。它可以是单、双和 / 或三磺化的三苯基膦。优选地,所述三苯基膦是三磺化的,因为在这种情况下在水中的溶解度最高。

[0075] 所述磺酰基可以在与磷原子结合的芳基 / 苯基的间位或对位。磺酸根基团存在于间位的磺化的三苯基膦更容易合成,并且因此优选用于本发明的方法中。

[0076] 优选地, L 是 TPPTS (三 (3-磺基苯基) 膦)。

[0077] L 还可以是碳烯。

[0078] 在以上式 (I) 中, n 优选为 1, 2, 3 或 4,更优选它为 1, 2 或 3,最优选它是 2。如果 $n \geq 2$,每一个键 $\text{L}_{(1-n)}$ 可以相同或不同。在本发明的上下文中,无限的组合数在技术上是有可能的。必须注意,选择配体时,要获得本文规定的优选的配体水溶解度。

[0079] 为说明选择用于本发明的催化剂的配体的多种可能性,例如人们可以设想 n 为 2 时,配体 L_1 是单、双、三或未被磺化的三苯基膦,和配体 L_2 选自碳烯、碳酸化的 (carbonated) 三苯基膦或选自 (单、双或三) 磺化的三苯基膦。

[0080] 优选地,如果 $n = 2$,一个配体 L_1 选自单、双或三磺化的三苯基膦,以及配体 L_2 选自碳烯、碳酸化的三苯基膦或磺化的三苯基膦 (特别是单、双或三磺化的三苯基膦)。

[0081] 或者,如果 $n = 2$,配体 L_1 选自单、双、三或未磺化的三苯基膦,以及配体 L_2 选自单、双或三磺化的三苯基膦。

[0082] 例如,如果 n 为 2, L_1 可以是 TPPTS,以及 L_2 可以是 TPPMS (单磺化的三苯基膦)。根据另一个实施例, L_1 可以是 TPPTS,以及 L_2 可以是 TPPDS (二 (3-磺基苯基) 膦)。根据又一个实施例,未磺化的三苯基膦配体可以与三磺化的三苯基膦配体组合。基本上,所有的单、双、三和未磺化的三苯基膦配体的组合都是有可能的。

[0083] 如果 $n \geq 2$,优选存在至少一个磺化的三苯基膦配体。然而,还有可能使用并组合包含羧酸根的三苯基膦配体。

[0084] 值得注意的是,一般具有两个相同配体 L 的催化剂,例如 TPPTS,比具有不同配体 L

的催化剂制备起来容易得多。

[0085] 根据优选的实施方案,所述催化剂是 $[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_Y$, 其中 X 是未配位的阴离子,例如甲苯磺酸根、三氟甲基磺酸根,以及 Y 是 1 或 2, X_Y 的全部电荷为 -2。

[0086] 通过在水中以各自的分子数量混合所述络合物的各组分(例如 Ru^{II} 和 / 或 Ru^{III} , TPPTS),随后通过结晶可以方便地合成所述催化剂。所述各组分是可商购得到的并且在文献中描述了。或者,可以通过首先将所述各组分加入到水溶液中,在提供所述反应混合物的水溶液中合成或部分原位产生所述催化剂。

[0087] 本发明的方法的反应优选在甲酸盐的存在下进行。令人吃惊地,甲酸盐的存在对于所述反应的速率具有积极的影响。另一方面,随着水溶液中甲酸(HCOOH)与甲酸根(HCOO^-)之比的降低,转化效率降低,换句话说,转化的甲酸的百分比变得更低。

[0088] 所述甲酸盐可以是任何甲酸盐,只要阳离子基本不干预化学反应即可。优选地,所述阳离子是无机阳离子,例如钙、钠,优选金属离子。例如,所述阳离子是钠和 / 或钾,还有可能是锂、铯 / 钙和铵。不排除使用不同的甲酸盐(例如,具有不同的阳离子)。

[0089] 因此所述 $\text{HCOOH} : \text{HCOO}^-$ 的分子比可以根据技术人员对合意的速率或转化效率的偏好进行调整。本发明人发现,最佳比在 1 : 20 ~ 30 : 1, 优选 1 : 5 ~ 20 : 1, 更优选 1 : 1 ~ 15 : 1, 和甚至更优选 5 : 1 ~ 14 : 1 范围内。发现具有反应速率和转化效率之间的最佳折衷的最优选的比值为 9 : 1。根据优选的实施方案, $\text{HCOOH} : \text{HCOO}^-$ 的分子比在 1 : 9 ~ 15 : 1 范围内。所述 $\text{HCOOH} : \text{HCOO}^-$ 之比是控制本发明的速率和转化效率的方式(见实施例),并且可以根据技术人员的偏好进行调整。

[0090] 出于本说明书的目的,认为表明范围端点的值包括在所述范围内。

[0091] 当然,甲酸和甲酸盐的存在对 pH 值有影响,本发明的反应优选在 pH 值为 0 ~ 6, 更优选 1 ~ 5, 甚至更优选 1.5 ~ 4.5 和最优选 2 ~ 4 和 2 ~ 3.5 范围内进行。根据优选的实施方案,所述 pH 值在 1 ~ 6, 优选 2.5 ~ 5.0 范围内。

[0092] 发现反应混合物(水溶液)的温度影响反应速率。因此,本发明的方法的化学反应优选在 20 ~ 200°C, 优选 60 ~ 150°C, 更优选 70 ~ 140°C, 甚至更优选 80 ~ 130°C, 最优选 90 ~ 125°C 范围内进行。

[0093] 优选在所述反应容器外侧通过合适的加热 / 冷却装置施加所述温度。例如,换热器、电加热、油浴和或水浴可以用来控制所述反应器内部的温度。

[0094] 本发明方法的反应的其它优选的范围为 25 ~ 200°C, 80 ~ 110°C, 90 ~ 120°C 和 80 ~ 130°C。

[0095] 显然可以根据偏好控制所述反应温度。如果 H_2 的生产是非常成本有效的,它可以在环境温度下以延长了的时间来进行。如果成本是比时间更重要的因素,例如当氢气以低速率消耗时,可能是这种情况。在这些条件下,可以选择 20 ~ 90°C、25 ~ 70°C 的温度范围,或者甚至更低的温度以便以比较慢的速率生产氢气和 CO_2 气体但是压力仍然大大高于 1 巴。

[0096] 原则上,温度越高,反应进行得越快。然而,在比较低的温度下获得了非常高的速率,并且因此由于实际原因,优选温度为约 $100 \pm 20^\circ\text{C}$, 优选 $\pm 15^\circ\text{C}$ 。

[0097] 当然,控制所述反应速率的其它方式是向反应容器中提供甲酸。本发明方法的化学反应可以间歇或连续进行。在间歇操作方式下,加入到每批中的甲酸的量决定生产的氢

气的量。在连续方式下,甲酸加入到反应容器中的速率可用来决定产生氢气的速率和 / 或量。

[0098] 因此,温度是控制本发明方法的反应的其它方式之一。通过保持反应容器在特定的温度下,或通过改变该温度,可以很方便地控制反应速率。

[0099] 因此,在实施方案中,在本发明的方法中,任选地在反应发生的过程中通过改变一个、几个或所有因素来控制氢气的量和 / 或气体压力,其中所述因素选自:

[0100] -pH 值;

[0101] - 反应介质中甲酸与甲酸盐的分子比;

[0102] - 反应温度;

[0103] - 甲酸的供应。

[0104] 如果适用的话,根据本说明书中提供的范围改变这些因素。

[0105] 在反应过程中产生的氢气和 CO_2 可以导致很大的压力。令人吃惊地,本发明中的反应的平衡一直在产物侧,升高压力不会使该反应停止。到目前为止,已经测量出高达 1200 巴的气体总压力,这意味着可以在低于这些压力或等于这些压力下进行本发明的方法。

[0106] 根据 H_2 分压进行该反应以便在超过 600 巴的分压下产生 H_2 。希望可以在合适的反应容器中获得更高的 H_2 分压,例如高达 1000 巴和更高。因此,优选在 0.5 ~ 600 巴范围内的 H_2 分压下进行本发明的反应。

[0107] 产生纯的 H_2 和 CO_2 混合物 (50 : 50 体积%)。

[0108] 可以控制本发明的方法以产生 0 ~ 90 升 H_2 / 分钟 / 升反应器体积。例如根据技术人员的偏好,所述方法产生 10 ~ 60、20 ~ 60、30 ~ 55 或 40 ~ 55 升 H_2 / 分钟 / 升反应器体积。特别地,调整了的反应产生 80 升 H_2 / 分钟 / 升反应器体积。因此,通过调整参数,例如温度、催化剂浓度、甲酸盐浓度、甲酸供应速率,可以获得所述范围内的任何值。

[0109] 如果需要的话,通过利用两种气体不同的物理性质,例如熔融温度、挥发度和 / 或扩散系数,可以很容易地将 CO_2 与 H_2 分开。

[0110] 在产生的气体中不含任何 CO ,在上文描述的条件下甲酸转化为 H_2 的高速率和高转化效率,以及所述反应可以很方便地进行控制这一事实提供了重要的优势,例如当与燃料电池的需要结合起来。 H_2 在高分压下产生这一事实也是优势,因为它允许通过改变阀门的性能、将反应容器作为 H_2 存储器来控制导入氢气消耗装置例如燃料电池中的 H_2 的量。所述反应容器因此具有两个功能:根据需要在其中产生氢气,和在高压下在其中缓冲氢气压力并因此构成缓冲罐。当然,如果与在压力下存储氢气的传统罐相比,可以使用显著更小并且更轻的容器尺寸,实际的燃料罐由甲酸容器构成,该容器可以用来产生氢气以满足短期的需要。

[0111] 本发明提供了产生能量的方法和 / 或设备。所述能量可以是任何形式的能量,例如动能、电能、热、势能或这些能量的同时组合。

[0112] 例如,由氢气产生能量的设备为发动机,例如内燃机和氢燃料电池。由氢气产生能量的方法是在发动机或燃料电池中发生的方法。例如,燃料电池可以产生电能。例如发动机可以产生动能和 / 或热。

[0113] 本发明还提供了产生氢气 (H_2) 的方法,其中氢气用于化学用途,即在化学反应中,尤其是化学合成中使用氢气。在这种情况下,可以根据化学反应中的需要产生氢气,并且将

氢气以需要的量直接导入到设想发生反应 / 合成的地方。

[0114] 本发明还提供消耗能量的方法和 / 或装置, 借以通过本发明的方法和 / 或装置产生所述能量。消耗能量的装置例如是交通工具, 如汽车、火车、飞机或船。当然, 任何消耗能量的装置, 不仅仅是指运输船。因此将消耗能量的装置也理解为是指工厂、家庭等。

[0115] 优选地, 关于由氢气产生能量的方法和 / 或设备, 所述氢气优选在用于产生能量的设备之中或附近产生。在本发明的上下文中, “附近”指的是这一事实: 所述氢气可以直接导入到所述方法和 / 或设备中而不需要存储在存储容器例如气瓶中, 该存储容器必须被带到设备处并且在它一变空时就需要更换。换句话说, “附近”指的是这样的系统, 该系统中以“只要存在甲酸便连续或间歇产生氢气用于向产生能量的方法和 / 或设备提供氢气”的方式由甲酸存储器产生氢气。

[0116] 图 5 图解说明了产生能量的设备和 / 或方法。该图中, 11 表示 HCOOH 存储容器, 它与泵送甲酸进入反应器 10 的泵 12 相连, 将氢气从反应器 10 中导入到合意的应用 20 中, 该应用 20 可以是, 例如发动机、燃料电池, 用于其它化学反应的反应器。以虚线表明任选的 CO₂ 分离器 5, 并且每当应用 20 需要纯的氢气或不含 CO₂ 的氢气时可以使用所述 CO₂ 分离器 5。

[0117] 例如, 所述能量可以是由燃料电池产生的电能, 所述方法包括以下步骤:

[0118] - 根据本发明的方法产生氢气;

[0119] - 任选地将氢气与二氧化碳分开;

[0120] - 将氢气导入燃料电池中, 以及

[0121] - 在所述燃料电池中用氧气氧化所述氢气从而产生电能。

[0122] 一般地, 消耗能量的方法和 / 或装置优选位于产生能量的方法和 / 或设备附近, 例如如果所述消耗能量的装置是交通工具, 则在所述交通工具上。当然, 如果希望的话, 所述能量可以在被消耗能量的方法和 / 或装置消耗之前以适当的形式储存。然而, 优选所述能量根据所述方法和 / 或装置的能量需要通过本发明的方法而产生, 并且产生氢气并将其导入到产生能量的方法和 / 或设备中以产生作为所述能量需求的函数的能量。

[0123] 参考以下实施例更具体地描述本发明, 然而这些实施例并不想限制本发明的范围。

[0124] 实施例

[0125] 实施例 1: 制备催化剂 $[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tos})_2$

[0126] 通过在水中以摩尔比 1 : 2 溶解 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 和 TPPTS 并用甲苯磺酸 (tosylic acid) 稍稍酸化来制备催化剂前体 $[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tos})_2$, 其中 tos = 甲苯磺酸根 (4- 甲基苯磺酸根离子), 其中 TPPTS 是三 (3- 磺苯基) 膦三钠盐。

[0127] 根据 Bernhardt 的方法 (Bernhardt, P. ; Biner, M. ; Ludi, A. Polyhedron 1990, 9, 1095-1097) 合成 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 。TPPTS 可以从 Aldrich 以 (N⁰444979) CAS 63995-70-0 商购得到。

[0128] 在 55°C 下将 2.1g (0.0038mol) $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 与 4.3g (0.0076mol) TPPTS 在 20ml 水中 (含 0.2g 甲苯磺酸) 中混合直到在真空下蒸发所述水以后完成络合物的生成 (NMR check, J. Kovács, F. Joó, A. C. Bényei, G. Laurenczy, Dalton Transac., 2004, 2336)。

[0129] 实施例 2: 由甲酸制备氢气的实验装置

[0130] 该反应在两个不同的反应器中进行：

[0131] A) 在装配有压力计的高压蓝宝石 NMR 管中 (A. Cusanelli, U. Frey, D. T. Richens, A. E. Merbach, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 5265), 以间歇模式进行。反应之后同时进行多核 NMR (^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P) 并且同时进行 H_2 和 CO_2 的压力释放。图 1A 中用图解说明了该装置 1, 其中包含反应物的 NMR 管 3 作为反应容器放入 NMR 波谱仪 2 中, 并且其中放在所述管顶部的压力测量设备 4 可以从外部进行监测。

[0132] B) 在 Parr47 型高压釜中, 该釜装配有压力计、温度计、修改了入口 / 出口, 连接着 HPLC 泵用于以需要压力的供应甲酸。它可以以间歇方式或连续方式使用。根据图 1B 中表明的示意图准备所述反应器, 其中 10 代表所述反应容器 / 反应器。甲酸储罐 11 连接了泵 12, 该泵泵送甲酸经过入口 13 直接进入放到高压釜 14 中的玻璃容器内。所述高压釜装配有允许在反应进行时监测所述反应器内的条件的压力计 15 和温度计 16。气体出口 17 包含阀门 19 以便控制气体流出。提供加热器 18 以控制发生所述反应的反应器内的温度。

[0133] 在标准的实验装置内, 在高压蓝宝石 NMR 管反应器内, 在 $\text{RT} (= 25^\circ\text{C})$ 下在 10mm 的蓝宝石 NMR 管内制备 2.5ml 甲酸与甲酸盐初始摩尔比为 9 : 1 (即 3.6M HCOOH 和 0.4M HCOONa) 的 4M $\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$ 水溶液。所述溶液的 pH 值为约 2.8。

[0134] 通过向所述水溶液 (催化剂浓度为 0.022mM) 中加入 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ (30mg, 0.054mmol) 和 TPPTS (61mg, 0.108mmol) 原位形成所述催化剂。

[0135] 通过向所述溶液中通入 N_2 鼓泡来预先除去氧气, 因为 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 和 膦 都可以被氧化。

[0136] 将蓝宝石管放入连接至压力计的 NMR 波谱仪中并且通过加热至 90°C 来启动所述反应。

[0137] 反应之后通过多核 (^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P) NMR 光谱法分析溶液中的物种。一般地, 每一次实验中的蓝宝石 NMR 管中的压力和溶液中的物种作为时间的函数同时进行测定。反应过程中除 H_2 和 CO_2 外没有检查到其它产物。正如预期的, 发现压力与转化率直接相关。

[0138] 反应产物气体在通过 ^{13}C NMR 和 FT-IR 光谱检测时未发现 CO 的痕迹。

[0139] 在间歇方式中, 为了再循环, 在一个反应循环结束时 (由 NMR 检查并且压力不再继续升高 - 或通过出口阀释放气体), 从所述 NMR 波谱仪中移出所述蓝宝石管, 打开并加入甲酸以恢复 HCOOH 的初始浓度。

[0140] 在连续方式中, 将在 12ml 水中含有初始浓度为 4M $\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$ (9 : 1) 和 0.022N $[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 的高压釜放入油浴中并且通过加热所述油浴以及所述高压釜内的温度随之被加热到 100°C 来启动所述反应。

[0141] 在连续方式中, 当最初量的甲酸完全转化时 (压力不再升高), 以 0.1ml/min 的恒定速率加入甲酸。加入未脱气的 HCOOH , 不用防范氧气。没有观察到对活性的影响, 表明催化活性物种对氧气不敏感。在 130 巴下以约 150ml/min 的速率释放 $\text{H}_2(+\text{CO}_2)$ 气体以维持压力恒定。当添加停止并且气体出口阀关闭时, 没有观察到压力的升高, 这意味着所有的甲酸都已经转化了。该连续的过程运行几周, 即使所述过程被中断并且再启动也没有任何活性损失。

[0142] 以下实施例中, 为了研究改变实施例 2 中提供的不同的反应参数的影响而选择间歇或连续方式。

[0143] 实施例 3 :温度对由甲酸生产氢气的影响

[0144] 改变实施例 2 中的实验装置以评价温度对蓝宝石管反应器中的压力的影响。

[0145] 因此,将实施例 1 中获得的浓度为 2mM 的催化剂提供到 1.25ml H₂O 和 1.25ml D₂O 中。甲酸和甲酸盐最初以 9 : 1 的摩尔比和 4M 的总浓度加入。所述溶液的 pH 值为约 2.8。

[0146] 通过关闭气体出口使所述反应间歇操作。在不同温度下进行 3 ~ 6 次循环并且监视转化率随时间的变化。相应地,在 90℃ 下进行第三次循环,在 100℃ 下进行第 4 次循环,在 80℃ 下进行第 5 次和在 70℃ 下进行第 6 次循环。

[0147] 每次循环当转化率大于 90 % 并且观察到压力不再升高以及通过 NMR 检测到 HCOOH/HCOONa 浓度不再改变时,认为其已停止。然后,为了进行下一次循环,泄压,加入新的甲酸以恢复最初 4M 的 HCOOH/HCOONa 浓度并且通过设定温度启动所述反应。

[0148] 在所有温度、总压(和相应的转化率)随时间提高时,HCOOH 浓度下降,在 100℃ 进行的反应完成得更快,30 ~ 40 分钟后,当观察到约 120 巴的压力时。

[0149] 图 2 表明该实施例的结果,这表明不同的循环中温度对反应速率的影响。可以看出,100℃ (●) 下反应完成得最快,而在 70℃ (○) 下反应最慢,但仍然获得高于 90 % 的转化率。该反应速率因此与温度直接相关。

[0150] 实施例 4 :pH 值对由甲酸生产氢气的影响

[0151] 实施例 4.1 :HCOOH : HCOONa 之比

[0152] 用间歇操作的实施例 2 的实验装置测定了 pH 值对反应速率和转化效率的影响,并且其中改变最初的 HCOOH 与 HCOONa 之比,同时维持底物总浓度为 4M,从而改变 pH 值。相应地,制备 HCOOH : HCOONa 为 100 : 0mol %, 90 : 10mol %, 70 : 30mol %, 40 : 60mol %, 10 : 90mol %, 和 0 : 100mol % 的混合物并加入到水溶液中至 4M 的浓度。

[0153] 在每一次反应循环结束之后加入 HCOOH 以获得 4M 的总浓度,从而恢复用掉的 HCOOH。

[0154] 发现当只使用 HCOOH 或只使用 HCOONa (100 : 0, 0 : 100) 时,反应非常慢。

[0155] 发现 HCOONa 在很宽的浓度范围内存在对反应速率有积极的影响,在更低的 HCOOH 浓度下转化效率变得更低。

[0156] 依据反应速率和转化效率确定最佳的 HCOOH : HCOONa 之比为约 9 : 1。

[0157] 在该比值下,pH 值在 2.6 ~ 3.1 范围内。

[0158] 实施例 4.2 :HCOONa 浓度对转化效率和反应速率的影响

[0159] 用浓度为 22mM 的 [Ru(H₂O)₆](tos)₂、44mM 的 TPPTS(原位形成的催化剂),具有变化的初始 HCOONa 含量的 4M HCOOH(10mmol) 以间歇方式进行实施例 4.1。

[0160] 用 0.4、1.2、1.6、3.6M 的 HCOONa 重复所述实验并监控转化效率随时间的变化。

[0161] 在每一次反应循环之后,将初始 HCOOH 浓度恢复为 4M HCOOH。

[0162] 结果示于图 3,可见采用最低的初始 HCOONa 浓度 (0.4M, ■),反应进行的最慢,但是 HCOOH 转化为 H₂ 和 CO₂ 的转化率接近 100 %。在 HCOONa 浓度为 1.6M (●)、2.8M (□)、和 3.6M (○) 下反应速率更高,但是总转化率降低。总之,HCOONa 浓度与转化率成反比。它提高反应速率,但是只至多到 2.8M 的浓度。可以根据技术人员的偏好选择最佳的甲酸盐浓度。

[0163] 实施例 5 :催化剂对反应的影响

[0164] 实施例 5.1: 催化剂浓度对转化效率和反应速率的影响

[0165] 通过加入不同初始浓度 (2.3mM, 22mM, 45mM, 67mM, 90mM, 112mM 和 123mM) 的 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 和 2 当量 TPPTS 对实施例 2 的实验进行修改。

[0166] 观察到催化剂浓度的提高加速 HCOOH 分解反应的速率, 直到催化剂浓度达到约 9mM 为止。

[0167] 实施例 5.2: 测试的不同的碘化的膦配体

[0168] 已选择 TPPTS (三 (3-碘苯基) 膦三钠盐) 为配体, 因为它具有非常高的水溶解度和稳定性。还用碘酰基在对位和间位的较低溶解性的单碘化的三苯基膦 (pTPPMS 和 mTPPMS) 作为 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 络合物的配体测试了催化作用。分别向每当量 Ru^- 中加入两当量的 mTPPMS 和 pTPPMS。

[0169] 实验以间歇方式在实施例 2 中说明的蓝宝石 NMR 管中进行。

[0170] 结果示于图 4。可见, 所有催化剂都对反应有作用。用单碘化的三苯基膦 (●, ▲) 的速率比三碘化的三苯基膦 (■) 的速率稍快, 但是, 因为前者在水中仅仅部分溶解, 因此处理起来不那么方便。当钌以 RuCl_3 加入时, 所述反应更慢并且所述催化剂在反复循环后不那么稳定, 尤其对于单碘化的三苯基膦 (○, △)。

[0171] 实施例 5.3: Ru^{III} 和 Ru^{II}

[0172] 根据实施例 2 中陈述的间歇操作方式测试具有 2 当量 TPPTS 的 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_3$ 。在 2 当量 TPPTS 的存在下, 反应与具有 2TPPTS 的 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 一样快。

[0173] 在第一次反应循环之后的循环中, 发现 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 和 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_3$ 之间的反应速率和转化率没有差异。在用 Ru^{III} 的反应过程中观察到的物种与用 Ru^{II} 所观察到的物种类似, 表明在所述过程中, Ru^{III} 被还原。

[0174] 实施例 5.4: 有或没有 TPPTS 配体的其它 Ru 催化剂

[0175] 在 NMR- 蓝宝石管中将实施例 2 进行一次反应循环, 其中使用实施例 1 中制备的 $[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tos})_2$ (5.4a) 或替换为下面列出的另一种催化剂:

[0176] 实验 5.4a): $\text{Ru}(\text{TPPTS})_2$

[0177] 实验 5.4b): $\text{Ru}(\text{TPPTS})$

[0178] 实验 5.4c): $\text{Ru}(\text{TPPTS})_2 + 10\text{TPPTS}$

[0179] 实验 5.4d): $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6$

[0180] 实验 5.4e): $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6 + 2$ 当量 TPPTS

[0181] 所有催化剂都表现出一定的活性, 但是催化剂 5.4a) 和 e) 在第一个反应循环中就已经表现出最快的速率。

[0182] 实施例 5.5: 其它催化剂

[0183] 以间歇方式重复实施例 2, 其中在相同的浓度下将所述催化剂替换为下面列出的催化剂之一。

[0184] 实验 5.5a)

[0185] 在 1 当量二膦 1,2-双 (二-4-碘化苯基膦基) 苯四钠盐 (StremChemicals, 15-0155) 的存在下的催化剂 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 。

[0186] 实验 5.5b):

[0187] 在 1 当量 2,2'-联吡啶 (Merck) 存在下的催化剂 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 。

[0188] 实验 5.5c) :

[0189] 芳烃衍生物 $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)(1-(2\text{- 苄基乙基})-3\text{- 甲基咪唑鎓})\text{Cl}]$ 催化剂 (参考 T. Geldbach, G. Laurenczy, R. Scopelliti, P. J. Dyson ;Organomet. ,2006,25,733.)。

[0190] 实验 5.5d) :

[0191] 催化剂 $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})(9\text{S}3)]$, 其中 $9\text{S}3 = 1,4,7\text{- 三硫代环壬烷}$ 和 $\text{PTA} = 1,3,5\text{- 三氮杂-7- 膦杂金刚烷}$ (参考 B. Serli, E. Zangrando, T. Gianferrara, C. Scolaro, P. J. Dyson, A. Bergamo, E. Alessio ;Eur. J. Inorg. Chem. ,2005,3423)。

[0192] 结果

[0193] 一般说来,所有催化剂 5.5a) ~ d) 都比具有两个 TPPTS 的 $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6$ 慢得多。

[0194] 使用所述联吡啶配体 (5.5b),通过红色溶液变为黑色并且还通过循环过程中活性损失观察到了该催化剂的分解。

[0195] 芳族化合物 (5.5c) 最初在反应混合物中溶解,在反应过程中沉淀出来。

[0196] 实施例 6 :催化剂对中毒的敏感性

[0197] 6.1 汞中毒

[0198] 用 $22\text{mM}[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tos})_2$ 以间歇方式进行实施例 2。

[0199] 在 $[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tos})_2$ 的第三次循环之后,将汞加入到溶液中。随后的循环没有受到汞的存在的影响,给出催化反应为均相的强有力的证据。

[0200] 6.2 一氧化碳 (CO)

[0201] 用 $22\text{mM}[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tos})_2$ 以间歇方式进行实施例 2。

[0202] 在 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2+2\text{TPPTS}$ 溶液的第 16 次循环之后 (没有活性损失),用 50 巴的 CO 使所述反应器加压并混合 15 分钟。然后放出所述气体并重新开始反应。最初的两次循环 (第 17 次和 18 次) 显著地减慢,但是催化剂没有完全中毒。在进一步的再循环过程中,所述 CO 被慢慢消除并且所述催化剂最初的活性几乎完全恢复了。

[0203] 6.3 氧气

[0204] 正如以上实施例 2 中提到的,通过在将溶液填充到所述反应器之前用 N_2 鼓泡进入溶液中来从所有的溶液中除去氧气。采取这些预防措施是因为 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 和所述膦都可以被氧化。然而,在再循环过程中,加入未脱气的 HCOOH 而不用防范氧气。在 $\text{Ru}(\text{TPPTS})_2$ 的情况下,不需要脱气。

[0205] 6.4 氯化物

[0206] 以间歇方式进行实施例 2。进一步加入 2 当量的 TPPTS,2 当量的 NaCl。在 NaCl 存在下的循环过程中没有观察到对反应速率的影响。

[0207] 实施例 7 :反应容器中的压力

[0208] 为证明所述反应还可以在更高的压力下进行,制备了类似条件下的高压釜。

[0209] 在最佳温度、pH 值下并且用实施例 2 的催化剂,在间歇方式下,记录到高于 750 巴的总气压与高达 370 巴的氢气压。

[0210] 结论

[0211] 从本文以上描述的所进行的一系列实验中可以总结出,本发明的方法允许快速生产非常纯的不含 CO 的氢气。通过底物的量、温度和 pH 值可以在非常短的时间内确定和改变产生的氢气的量。氢气的产生容易控制并且所述催化剂是耐久的。所述反应可以以间歇

或连续方式很方便地进行而没有催化剂损失。

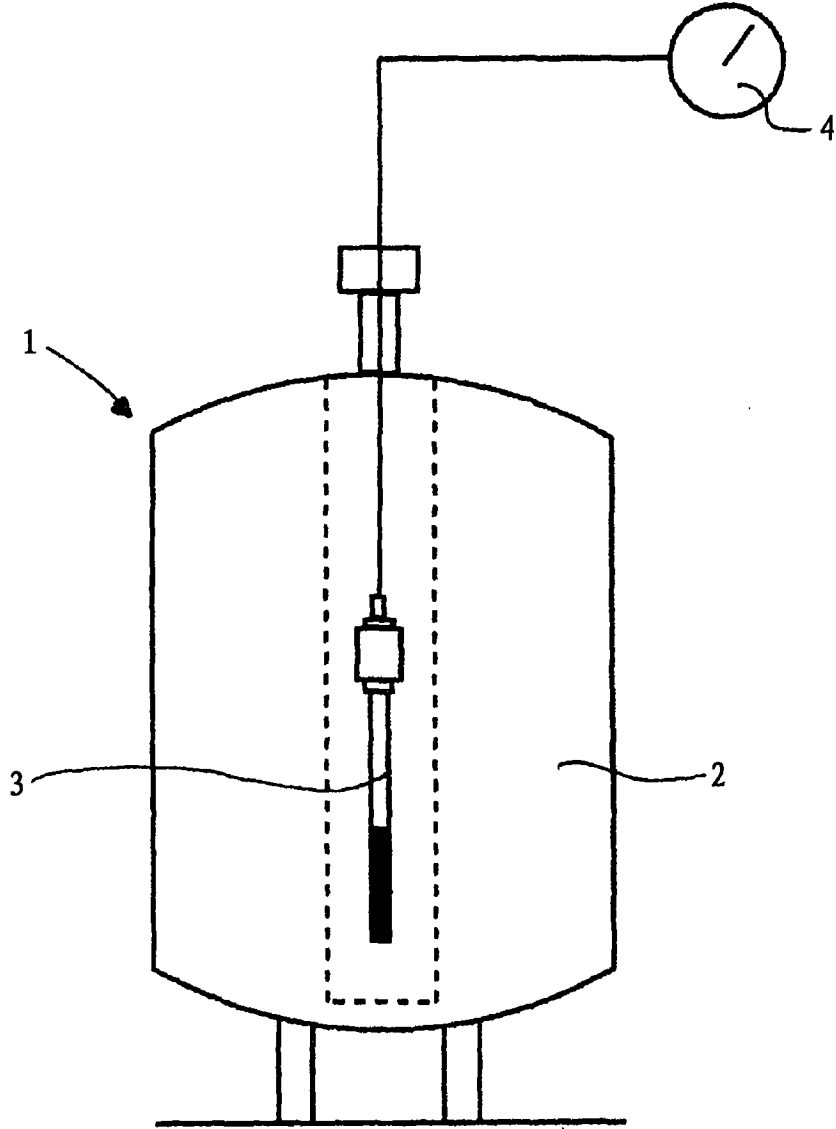


图 1A

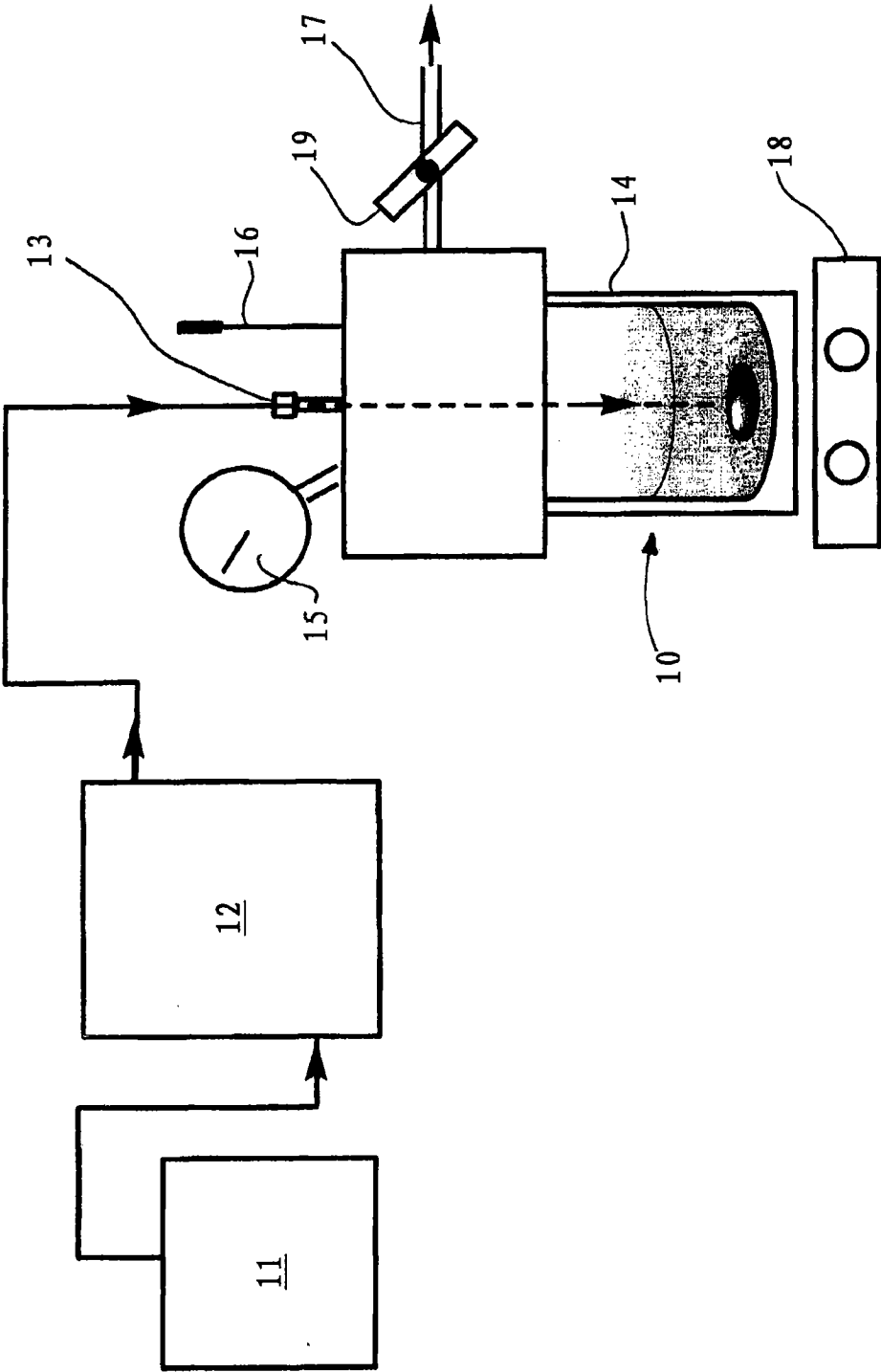
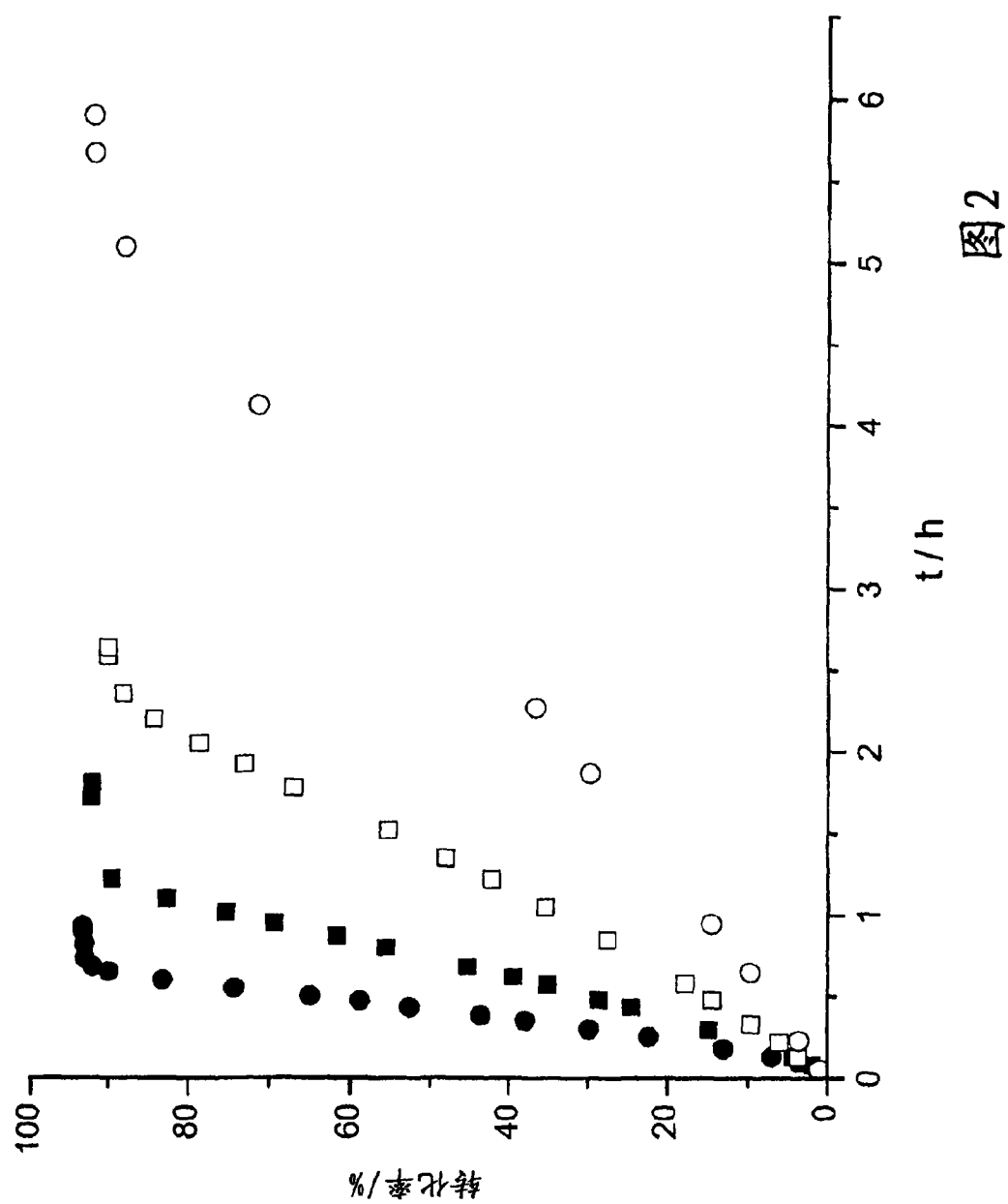


图1B



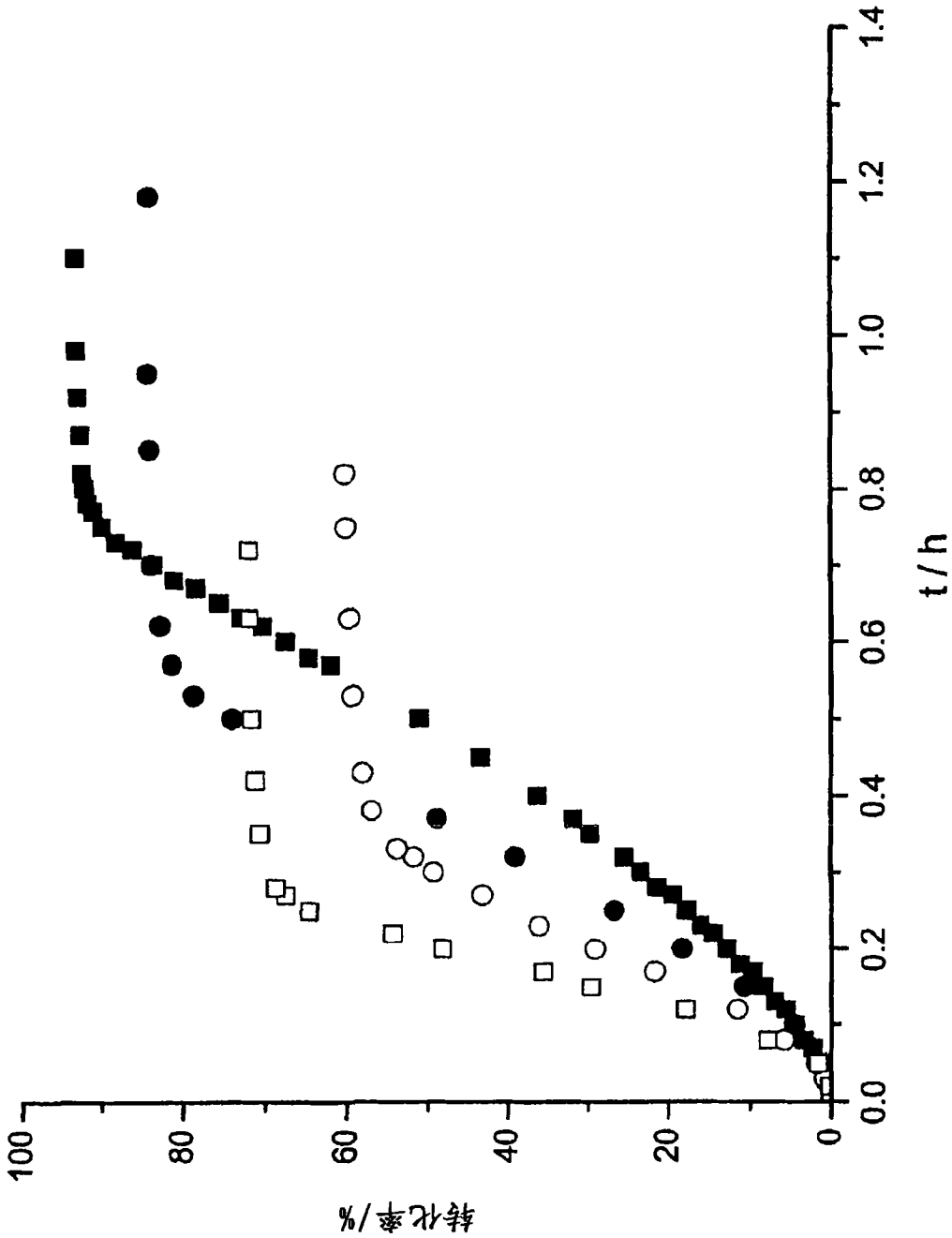


图3

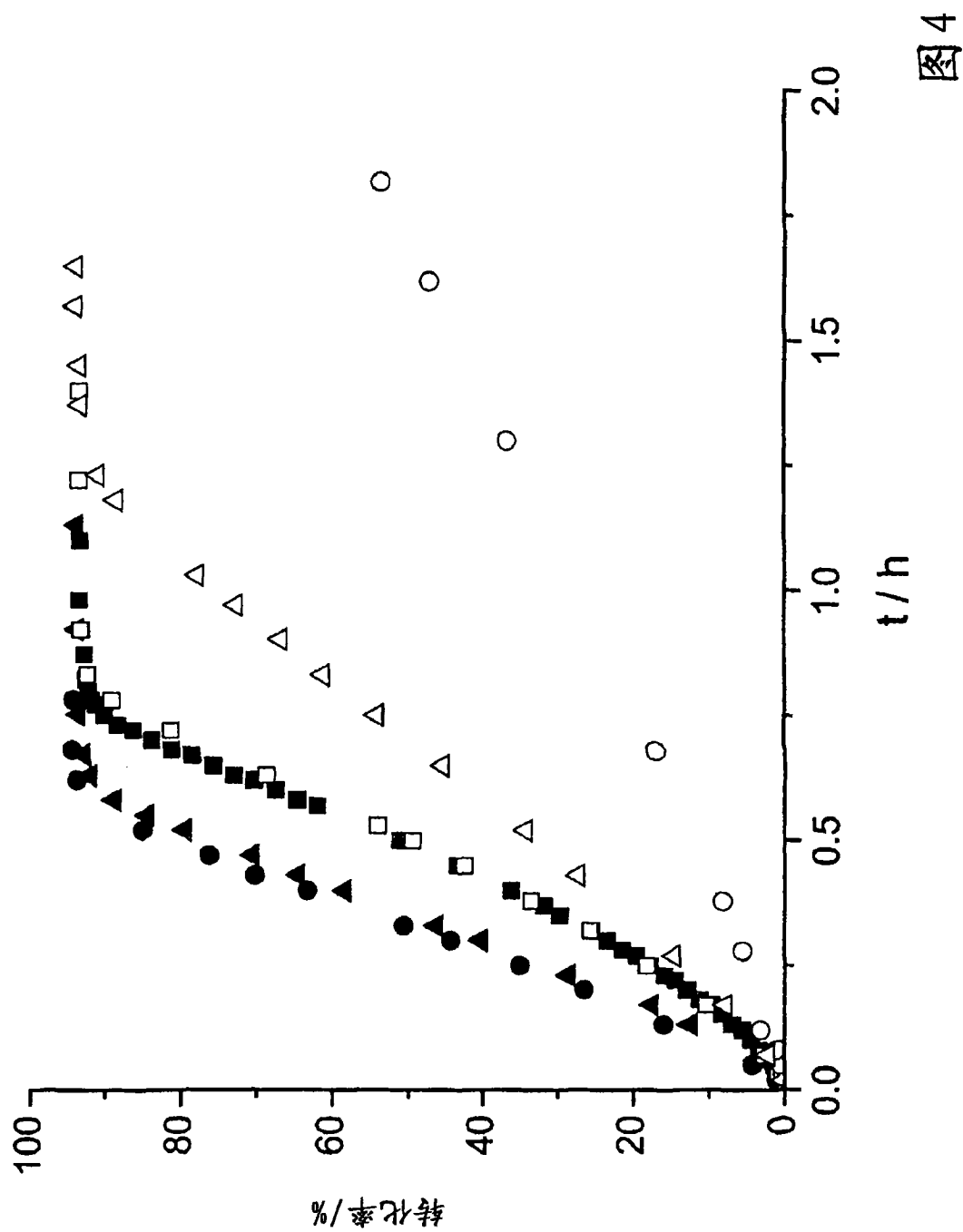


图4

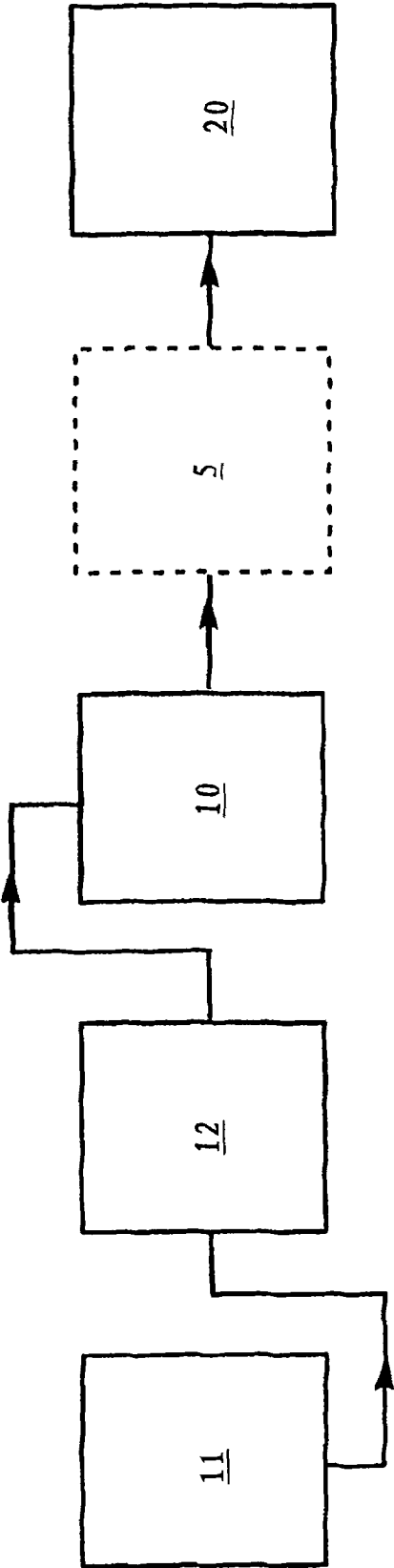


图 5