

(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
2024 年 5 月 30 日 (30.05.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/109705 A1

(51) 国际专利分类号:

C25B 3/25 (2021.01)

C25B 3/01 (2021.01)

C25B 9/60 (2021.01)

B01J 19/08 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2023/132719

(22) 国际申请日:

2023 年 11 月 20 日 (20.11.2023)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

202211471361.5 2022 年 11 月 23 日 (23.11.2022) CN

(71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 张小龙 (ZHANG, Xiaolong); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。王光明 (WANG, Guangming); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。成会明 (CHENG, Huiming); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

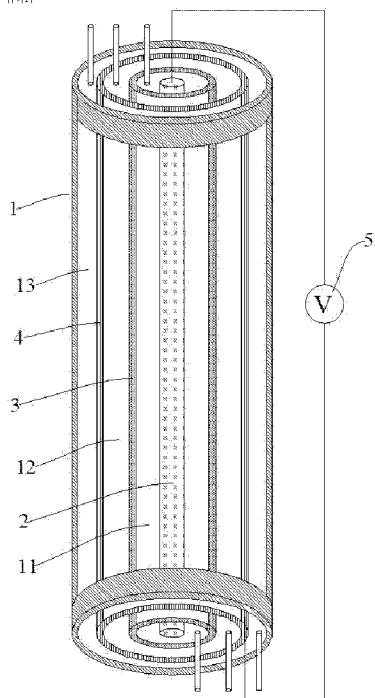
(74) 代理人: 北京中巡通大知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONG XUN TONG DA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国北京市西城区西直门外大街 1 号院 2 号楼 7 层 7C1, Beijing 100044 (CN)。

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

(54) Title: ELECTROCATALYTIC HYDROGENATION REACTION DEVICE AND METHOD

(54) 发明名称: 一种电催化加氢反应装置及方法

|| 图 1 ||



(57) Abstract: The present invention provides an electrocatalytic hydrogenation reaction device and method. According to the electrocatalytic hydrogenation reaction device of the present invention, a metal film electrode can electrically reduce hydrogen ions generated by an anode into hydrogen atoms, the generated hydrogen atoms can bond to the metal film electrode to form a metal hydride, and the metal hydride can improve the electrocatalytic reduction and hydrogenation performance of the surface of a catalyst by means of active hydrogen transfer, thereby effectively improving the activity of the catalytic hydrogenation reaction and the safety resulting from avoiding the use of hydrogen. Because the metal film electrode can avoid the use of hydrogen in the catalytic hydrogenation reaction, the difficulty of selective separation of gas products can be reduced while the reaction safety is improved. Additionally, the electric energy provided by a power supply unit can promote electron transfer between the catalyst and reactant molecules, and also break the limitation of thermodynamic equilibrium, enabling the catalytic hydrogenation reaction to be carried out with high activity, high selectivity and high stability under mild conditions.

(57) 摘要: 本发明提供了一种电催化加氢反应装置及方法。本发明的电催化加氢反应装置, 金属膜电极可以将阳极产生的氢离子电还原为氢原子, 并且产生的氢原子能够与金属膜电极结合形成金属氢化物, 金属氢化物可以通过活性氢转移的形式提高催化剂表面的电催化还原加氢性能, 从而有效提高催化加氢反应的活性和因避免氢气使用带来的安全性; 金属膜电极能够避免催化加氢反应中氢气的使用, 提高反应安全性的同时还能够降低气体产物的选择性分离难度; 同时, 供电单元提供的电能, 不仅能够促进催化剂与反应物分子间的电子转移, 还能够打破热力学平衡的限制, 促使催化加氢反应能够在温和条件下高活性、高选择性和高稳定性的进行。

GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

说明书

发明名称: 一种电催化加氢反应装置及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化加氢反应技术领域，尤其涉及一种电催化加氢反应装置及方法。

背景技术

[0002] 催化加氢反应是最重要的化学过程之一，在人类的生产生活中发挥着非常重要的作用。以 CO_2 、 CO 、 N_2 、 O_2 等无机小分子为基础原料，通过催化加氢还原能够得到高附加值的燃料或化工产品；不饱和芳烃的催化加氢是液态有机物储氢技术的关键过程；炔烃、芳杂环、氰类、醛类、酮类、亚胺类、脞等的催化加氢过程在医药中间体和大宗化学品的生产过程起到举足轻重的作用。目前工业上的催化加氢过程主要是在高温、高压下通过氢气还原实现，反应中往往存在条件苛刻、能源消耗大、工艺复杂、危险系数高的难题。因此开发温和条件下高效定向得到目标产物的催化加氢体系具有非常重要的科学和现实意义。

[0003] 尽管自然界中普遍存在着植物的光合作用、固氮生物的自然固氮以及微生物的酶催化加氢等生物转化过程，但是受限于较低的转化效率、较慢的反应速率、局限的反应条件，很难满足人们的实际生产生活需求。相比之下，化学转化过程可以通过催化剂的设计、反应条件的控制以及催化器件的优化高活性和选择性的得到目标产物，因而获得了广泛的研究和应用（如炔烃氢化、工业合成氨、碳氧化物加氢制备甲醇等）。由于升高温度可以明显加快催化反应的速率，目前工业上的化学加氢过程以热催化为主，近年来随着人们对环境污染和能源短缺问题的关注和重视，电化学还原也获得了长足的发展。电催化还原过程能够将受地域性、季节性、间歇性限制的可再生“绿电”能源以化学能的形式储存起来，表现出明显的潜在竞争优势。

[0004] 但是目前传统的电催化加氢反应面临着高压氢气储存和运输危险系数高、能源效率低、循环稳定性差、选择性分离困难等实际问题，成为限制电催化加氢技术的瓶颈。

[0005] 基于目前的电催化反应存在的缺陷，有必要对此进行改进。

发明概述

技术问题

[0006] 有鉴于此，本发明提出了一种电催化加氢反应装置及方法，以解决或至少部分解决现有技术中存在的问题。

技术方案

[0007] 第一方面，本发明提供了一种电催化加氢反应装置，包括：

[0008] 加氢反应器，其内部中空；

[0009] 惰性电极，其位于所述加氢反应器内；

[0010] 质子交换膜，其位于所述加氢反应器内，所述惰性电极位于所述质子交换膜内侧，所述质子交换膜与所述加氢反应器之间围合形成第一电解腔室；

[0011] 金属膜电极，其位于所述加氢反应器内，所述质子交换膜位于所述金属膜电极内侧，所述金属膜电极、所述加氢反应器、所述质子交换膜之间围合形成第二电解腔室，所述金属膜电极与所述加氢反应器内壁之间形成反应腔室；

[0012] 第一电解液供应单元，其用于向所述第一电解腔室提供第一电解液；

[0013] 第二电解液供应单元，其用于向所述第二电解腔室提供第二电解液；

[0014] 反应底物供应单元，其用于向所述反应腔室提供反应底物；

[0015] 供电单元，其正极与所述惰性电极电连接、负极与所述金属膜电极电连接；

[0016] 其中，所述金属膜电极所采用的金属为易于形成金属氢化物的金属。

[0017] 优选的是，所述的电催化加氢反应装置，所述易于形成金属氢化物的金属包括La系金属、Pd、Ru、过渡金属中的至少一种。

[0018] 优选的是，所述的电催化加氢反应装置，所述金属膜电极包括依次叠加的疏水涂层、金属薄膜层、催化剂层，其中，所述催化剂层靠近所述反应腔室一侧，所述疏水涂层靠近所述第二电解腔室一侧；所述金属薄膜层所采用的金属为易于形成金属氢化物的金属。

[0019] 优选的是，所述的电催化加氢反应装置，所述第一电解液供应单元包括：

[0020] 第一电解液储罐；

- [0021] 第一进液管，其一端与所述第一电解液储罐连通、另一端与所述第一电解腔室一侧连通；
- [0022] 第一出液管，其一端与所述第一电解腔室另一侧连通、另一端与所述第一电解液储罐连通；
- [0023] 第一蠕动泵，其位于所述第一进液管或第一出液管上。
- [0024] 优选的是，所述的电催化加氢反应装置，所述第二电解液供应单元包括：
- [0025] 第二电解液储罐；
- [0026] 第二进液管，其一端与所述第二电解液储罐连通、另一端与所述第二电解腔室一侧连通；
- [0027] 第二出液管，其一端与所述第二电解腔室另一侧连通、另一端与所述第二电解液储罐连通；
- [0028] 第二蠕动泵，其位于所述第二进液管或第二出液管上。
- [0029] 优选的是，所述的电催化加氢反应装置，所述反应底物供应单元包括：
- [0030] 反应底物储罐；
- [0031] 反应底物进料管，其一端与所述反应底物储罐连通、另一端与所述反应腔室连通，所述反应底物进料管设有阀门和流量控制器。
- [0032] 优选的是，所述的电催化加氢反应装置，所述第一电解液、第二电解液均为碱液；
- [0033] 和/或，所述反应底物包括 CO_2 、 CO 、 N_2 、 O_2 、炔烃、烯烃、醛、羧酸、芳烃、芳烃衍生物中的至少一种；
- [0034] 和/或，所述惰性电极包括石墨电极、铂电极、金电极中的一种。
- [0035] 优选的是，所述的电催化加氢反应装置，所述碱液包括碳酸钠溶液、碳酸钾溶液、碳酸氢钠溶液、碳酸氢钾溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液中的至少一种。
- [0036] 优选的是，所述的电催化加氢反应装置，所述供电单元用于提供 $-30\text{V}\sim 30\text{V}$ 的电压。
- [0037] 第二方面，本发明还提供了一种电催化加氢反应方法，包括以下步骤；
- [0038] 提供所述的电催化加氢反应装置；

- [0039] 向第一电解腔室内通入第一电解液；
- [0040] 向第二电解腔室内通入第二电解液；
- [0041] 向反应腔室通入反应底物；
- [0042] 将供电单元的正极与惰性电极电连接、负极与金属膜电极电连接，控制电压进行电催化加氢反应。

有益效果

- [0043] 本发明的一种电催化加氢反应装置及方法、相对于现有技术具有以下技术效果：

- [0044] 本发明的电催化加氢反应装置，包括加氢反应器、惰性电极、质子交换膜、金属膜电极以及供电单元；金属膜电极可以将阳极产生的氢离子电还原为氢原子，并且产生的氢原子能够与金属膜电极结合形成金属氢化物，金属氢化物可以通过活性氢转移的形式提高催化剂表面的电催化还原加氢性能，从而有效提高催化加氢反应的活性和因避免氢气使用带来的安全性；金属膜电极能够避免催化加氢反应中氢气的使用，提高反应安全性的同时还能够降低气体产物的选择性分离难度；另外，金属膜电极还能够促进活性氢原子的产生及其向催化剂表面的迁移，有利于催化反应活性的提高；同时，供电单元提供的电能，不仅能够促进催化剂与反应物分子间的电子转移，还能够打破热力学平衡的限制，促使催化加氢反应能够在温和条件下高活性、高选择性和高稳定性的进行。

附图说明

- [0045] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单的介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。
- [0046] 图1为本发明其中一个实施例中电催化加氢反应装置的立体结构示意图；
- [0047] 图2为本发明其中一个实施例中电催化加氢反应装置的平面结构示意图；
- [0048] 图3为本发明其中一个实施例中金属膜电极的结构示意图；
- [0049] 图4为本发明其中一个实施例中第二电解液供应单元的结构示意图；
- [0050] 图5为本发明其中一个实施例中反应底物供应单元的结构示意图。

本发明的最佳实施方式

[0051] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。通常在此处附图中描述和示出的本发明实施例的组件可以以各种不同的配置来布置和设计。

[0052] 因此，以下对在附图中提供的本发明的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围，而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0053] 应注意到：相似的标号和字母在下面的附图中表示类似项，因此，一旦某一项在一个附图中被定义，则在随后的附图中不需要对其进行进一步定义和解释。

[0054] 在本发明的描述中，需要理解的是，如“上”等指示方位或位置的关系为基于附图所示的方位或位置关系，或者是该发明产品使用时惯常摆放的方位或位置关系，或者是本领域技术人员惯常理解的方位或位置关系，仅是为了便于描述本发明和简化描述，而不是指示或暗示所指的设备或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本发明的限制。

[0055] 此外，术语“第一”、“第二”等仅用于区分描述，而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0056] 下面将结合本发明实施方式，对本发明实施方式中的技术方案进行清楚、完整的描述，显然，所描述的实施方式仅仅是本发明一部分实施方式，而不是全部的实施方式。基于本发明中的实施方式，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施方式，都属于本发明保护的范围。

[0057] 本申请实施例提供了一种电催化加氢反应装置，如图1~2所示，包括：

[0058] 加氢反应器1，其内部中空；

[0059] 惰性电极2，其位于加氢反应器1内；

[0060] 质子交换膜3，其位于加氢反应器1内，惰性电极2位于质子交换膜3内侧，质子交换膜3与加氢反应器1之间围合形成第一电解腔室11；

- [0061] 金属膜电极4，其位于加氢反应器1内，质子交换膜3位于金属膜电极4内侧，金属膜电极4、加氢反应器1、质子交换膜3之间围合形成第二电解腔室12，金属膜电极4与加氢反应器1内壁之间形成反应腔室13；
- [0062] 第一电解液供应单元，其用于向第一电解腔室11提供第一电解液；
- [0063] 第二电解液供应单元，其用于向第二电解腔室12提供第二电解液；
- [0064] 反应底物供应单元，其用于向反应腔室13提供反应底物；
- [0065] 供电单元5，其正极与惰性电极2电连接、负极与金属膜电极4电连接；
- [0066] 其中，金属膜电极4所采用的金属为易于形成金属氢化物的金属。
- [0067] 需要说明的是，本申请的电催化加氢反应装置，包括加氢反应器1、惰性电极2、质子交换膜3、金属膜电极4以及供电单元5；其中，加氢反应器1内部中空，其具体形状根据实际情况确定，例如加氢反应器1为中空的圆柱体状；惰性电极2位于加氢反应器1内，质子交换膜3位于加氢反应器1内且套设在惰性电极2外侧，质子交换膜3与加氢反应器1之间围合形成第一电解腔室11；具体的，质子交换膜3为中空圆柱体状且两端抵接在加氢反应器1内壁上；金属膜电极4位于加氢反应器1内，且套设在质子交换膜3外侧，具体的，金属膜电极4为中空圆柱体状且两端抵接在加氢反应器1内壁上；金属膜电极4、加氢反应器1、质子交换膜3之间围合形成第二电解腔室12；金属膜电极4与加氢反应器1内壁之间形成反应腔室13；供电单元5，其用于提供电压，供电单元5的正极与惰性电极2电连接、负极与金属膜电极4电连接；本申请的电催化加氢反应装置在使用时，向第一电解腔室内通入第一电解液，向第二电解腔室内通入第二电解液；向反应腔室通入反应底物，将供电单元的正极与惰性电极电连接、负极与金属膜电极电连接，控制电压进行电催化加氢反应；本申请的电催化加氢反应装置，由于金属膜电极4所采用的金属为易于形成金属氢化物的金属，金属膜电极可以将阳极（即惰性电极）产生的氢离子电还原为氢原子，并且产生的氢原子能够与金属膜电极结合形成金属氢化物，金属氢化物可以通过活性氢转移的形式提高催化剂表面的电催化还原加氢性能，从而有效提高催化加氢反应的活性和因避免氢气使用带来的安全性；金属膜电极能够避免催化加氢反应中氢气的使用，提高反应安全性的同时还能够降低气体产物的选择性分离难度；另外，金属膜电极

还能够促进活性氢原子的产生及其向催化剂表面的迁移，有利于催化反应活性的提高；同时，供电单元提供的电能，不仅能够促进催化剂与反应物分子间的电子转移，还能够打破热力学平衡的限制，促使催化加氢反应能够在温和条件下高活性、高选择性和高稳定性的进行。本装置适用于CO₂、CO、N₂、O₂、炔烃、烯烃、醛、羧酸、芳烃等底物的电催化加氢还原，为高性能、低成本、长寿命、高安全性的可持续催化加氢反应路线提供了重要的技术支持。

本发明的实施方式

- [0068] 上述实施例中，惰性电极2能够电解水产生氧气和氢离子，第一电解液、第二电解液通过质子交换膜3分隔开，惰性电极2上产生的质子可以通过第一电解液扩散到质子交换膜3上，随后穿过质子交换膜3进入第二电解液中；惰性电极2、质子交换膜3、金属膜电极4与加氢反应器1之间均通过密封件实现密封连接。
- [0069] 在一些实施例中，易于形成金属氢化物的金属包括La系金属、Pd、Ru、过渡金属中的至少一种。
- [0070] 在一些实施例中，请参考图3所示，金属膜电极4包括依次叠加的疏水涂层41、金属薄膜层42、催化剂层43，其中，催化剂层43靠近反应腔室13一侧与反应底物接触，疏水涂层41靠近第二电解腔室12一侧与第二电解液接触；金属薄膜层42所采用的金属为易于形成金属氢化物的金属。
- [0071] 在上述实施例中，金属膜电极4通过导线与供电单元5的负极电连接，能够将第二电解液中扩散到电极表面的质子电还原为氢原子形成金属氢化物，并且能够将金属氢化物的活性氢转移到催化剂表面参与加氢还原反应；疏水层41可以防止第二电解液溶液渗入加氢反应体系中；金属薄膜层42可以是钯、钌、La系金属、过渡金属等易于形成金属氢化物的金属，金属薄膜层42厚度为10~100 μm；金属薄膜层42能够电催化惰性电极产生的氢离子还原为氢原子，并且生成的氢原子与金属薄膜结合成金属氢化物，金属氢化物的活性氢原子能够转移至催化剂表面引发高性能加氢反应；基于金属氢化物活性氢原子转移引发的氢化反应包括惰性无机小分子和含有不饱和官能团有机小分子的电催化加氢；催化剂层43可以通过沉积、浸渍、喷涂等手段负载在金属薄膜层42上，催化剂层43的用量为2~100 mg。

- [0072] 在一些实施例中，通过在加氢反应器1内安装支撑材料，金属膜电极4固定在支撑材料上，进而将金属膜电极4安装在加氢反应器1内。
- [0073] 具体的，催化剂层43所采用的催化剂可采用钯基催化剂和铜基催化剂的一种或多种，例如为选自钯、铜及其合金、氧化物和氢氧化物的一种或多种；优选地，铜基催化剂为、Cu纳米颗粒、Cu₂O纳米颗粒和Cu/Cu₂O的混合物中的一种或多种；疏水层41所采用的疏水材料可以为聚四氟乙烯、聚碳酸酯等。
- [0074] 在一些实施例中，第一电解液供应单元包括：
- [0075] 第一电解液储罐；
- [0076] 第一进液管，其一端与第一电解液储罐连通、另一端与第一电解腔室一侧连通；
- [0077] 第一出液管，其一端与第一电解腔室另一侧连通、另一端与第一电解液储罐连通；
- [0078] 第一蠕动泵，其位于第一进液管或第一出液管上。
- [0079] 在一些实施例中，请参考图4所示，第二电解液供应单元包括：
- [0080] 第二电解液储罐6；
- [0081] 第二进液管61，其一端与第二电解液储罐6连通、另一端与第二电解腔室12一侧连通。
- [0082] 在一些实施例中，第二电解液供应单元还包括：
- [0083] 第二出液管62，其一端与第二电解腔室12另一侧连通、另一端与第二电解液储罐6连通。
- [0084] 在一些实施例中，第二电解液供应单元还包括：
- [0085] 第二蠕动泵63，其位于第二进液管61或第二出液管62上。
- [0086] 在上述实施例中，第二电解液储罐6中存储有第二电解液，打开第二电解液储罐6后第二电解液则通过第二进液管61进入第二电解腔室12内；进一步的，若第二电解液供应单元还包括第二出液管62，则第二电解腔室12中的残存的第二电解液可通过第二出液管62返回至第二电解腔室12内；同时还可在第二进液管61或第二出液管62上设置第二蠕动泵63，通过设置第二蠕动泵63可使第二电解液以设定的流速循环，具体的，第二蠕动泵63循环流量为5~500 mL/min。

- [0087] 第一电解液供应单元可采用与第二电解液供应单元相同的方式，第一蠕动泵可使第一电解液以设定的流速循环，具体的，第一蠕动泵循环流量为5~500 mL/min。第二进液管61、第二出液管62与第二电解液储罐6之间均通过密封件密封连通；第一进液管、第一出液管与第一电解液储罐之间通过密封件密封连通。
- [0088] 在一些实施例中，反应底物供应单元包括：
- [0089] 反应底物储罐；
- [0090] 反应底物进料管，其一端与反应底物储罐连通、另一端与反应腔室连通，反应底物进料管设有阀门和流量控制器。
- [0091] 具体的，反应底物供应单元包括液态反应底物供应单元和/或气态反应底物供应单元；请参考图5所示，气态反应底物供应单元包括：气态反应底物储罐7，其内存储有气态反应底物；气态反应底物储罐7通过气态反应底物进料管71与反应腔室13连通，气态反应底物进料管71上设有阀门72和流量控制器73；流量控制器73可为质量流量计，质量流量计可以控制气态反应底物流量在5~500 mL/min范围内。气态反应底物进料管71与气态反应底物储罐7、反应腔室13之间均通过密封件密封连通。
- [0092] 液态反应底物供应单元包括：液态反应底物储罐74，其内存储有液态反应底物；液态反应底物储罐74通过液态反应底物进料管75与反应腔室13连通，液态反应底物进料管75上设有阀门72和流量控制器73；流量控制器73可为蠕动泵，蠕动泵可以控制液态反应底物流量在5~500 mL/min范围内。液态反应底物进料管75与液态反应底物储罐74、反应腔室13之间均通过密封件密封连通。
- [0093] 在一些实施例中，还包括集液瓶，集液瓶用于收集反应产物和排出气体；气体反应底物催化加氢后，产物出口直接与色谱或质谱连接，进行在线分析；液态反应底物催化加氢后，产物由集液瓶收集后通过核磁等手段进行分析。
- [0094] 在一些实施例中，还包括检测分析仪器76，检测分析仪器76与反应腔室13连通，电催化加氢反应后的产物进入检测分析仪器76中进行检测分析，例如，检测分析仪器76可为色谱仪、核磁共振仪、质谱仪等。
- [0095] 在一些实施例中，第一电解液、第二电解液均为碱液；

- [0096] 和/或，反应底物包括CO₂、CO、N₂、O₂、炔烃、烯烃、醛、羧酸、芳烃、芳烃衍生物中的至少一种；
- [0097] 和/或，惰性电极2包括石墨电极、铂电极、金电极中的一种。
- [0098] 上述实施例中，反应底物可为CO、N₂的混合物，该混合物氢化可以制备尿素。
- [0099] 具体的，芳烃衍生物采用甲苯、乙苯、苯甲醛、苯甲酸、硝基苯等。
- [0100] 在一些实施例中，碱液包括碳酸钠溶液、碳酸钾溶液、碳酸氢钠溶液、碳酸氢钾溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液中的至少一种。
- [0101] 在一些实施例中，供电单元5用于提供-30V~30V的电压。
- [0102] 具体的，供电单元5可采用电化学工作站，电化学工作站调节外设电压强度以及电解模式，电化学工作站可以调节施加电压，电化学工作站通过导线能够将惰性电极和金属膜电极通过电解质溶液连接，构成闭合电解回路。

工业实用性

- [0103] 基于同一构思，本申请实施例还提供了一种电催化加氢反应方法，包括以下步骤：
- [0104] S1、提供上述的电催化加氢反应装置；
- [0105] S2、向第一电解腔室内通入第一电解液；
- [0106] S3、向第二电解腔室内通入第二电解液；
- [0107] S4、向反应腔室通入反应底物；
- [0108] S5、将供电单元的正极与惰性电极电连接、负极与金属膜电极电连接，控制电压进行电催化加氢反应。
- [0109] 在上述实施例中，通过蠕动泵使第一电解液、第二电解液以设定的流速循环；向反应腔室中通入反应底物，并通过质量流量计控制气体反应底物流量或通过蠕动泵控制液体反应底物流量；通过电化学工作站调节外设电压强度以及电解模式；催化剂在电场作用下高效催化加氢反应进行。
- [0110] 催化加氢反应的工业过程，通常需要高达500℃以上的温度（如合成氨），苛刻的反应条件将导致巨大的能源消耗，引发多种副反应同时发生，高温的反应环境对设备要求也比较高，再加上高温条件下催化剂容易结焦失活，单纯的

热反应在很多方面还存在许多问题。另外，催化加氢反应中往往需要用到高压氢气，这给安全生产带来严重威胁。而本申请的电催化加氢反应方法，采用金属膜电极作为阴极，其能够将电解水获得的氢离子在金属膜电极上转化为高活性的氢原子，从而有效提高催化加氢反应的活性和因避免氢气使用带来的安全性，因而具有广阔的工业化应用前景。

[0111] 以下进一步以具体实施例说明本申请的电催化加氢反应方法，本部分结合具体实施例进一步说明本发明内容，但不应理解为对本发明的限制。如未特别说明，实施例中所采用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。除非特别说明，本发明采用的试剂、方法和设备为本领域常规试剂、方法和设备。

[0112] 实施例1

[0113] 本实施例提供了一种电催化加氢反应方法，包括以下步骤：

[0114] S1、提供图1所示的电催化加氢反应装置；

[0115] S2、向第一电解腔室内通入第一电解液；

[0116] S3、向第二电解腔室内通入第二电解液；

[0117] S4、向反应腔室通入反应底物；

[0118] S5、将供电单元的正极与惰性电极电连接、负极与金属膜电极电连接，控制电压进行电催化加氢反应；

[0119] 其中，第一电解液、第二电解液均为碳酸钠溶液，第一电解液、第二电解液的流量为100 mL/min；供电单元为电化学工作站，将电化学工作站设定恒压电解模式，电压强度为0.5V，反应底物为CO₂，通入CO₂进行加氢反应，反应气体产物进入色谱仪，进行定量分析，反应液态产物由集液瓶收集后通过核磁和质谱行定量分析。

[0120] 实施例2~16

[0121] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例1，不同在于，控制电压强度分别为-0.6 V；-0.7 V；-0.8 V；-0.9 V；-1.0 V；-1.1 V；-1.2 V；-1.3 V；-1.4 V；-1.5 V；-1.6 V；-1.7 V；-1.8 V；-1.9 V；-2.0 V。

[0122] 实施例17~22

[0123] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例1，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。

[0124] 实施例23~28

[0125] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例2，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。

[0126] 实施例29~34

[0127] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例3，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。

[0128] 实施例35~40

[0129] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例4，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。

[0130] 实施例41~46

[0131] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例5，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。

[0132] 实施例47~52

[0133] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例6，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。

[0134] 实施例53~58

[0135] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例7，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。

[0136] 实施例59~64

[0137] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例8，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。

[0138] 实施例65~70

[0139] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例9，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。

[0140] 实施例71~76

- [0141] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例10，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。
- [0142] 实施例77~82
- [0143] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例11，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。
- [0144] 实施例83~88
- [0145] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例12，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。
- [0146] 实施例89~94
- [0147] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例13，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。
- [0148] 实施例95~100
- [0149] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例14，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。
- [0150] 实施例101~106
- [0151] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例15，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。
- [0152] 实施例107~112
- [0153] 本申请实施例提供的电催化加氢反应方法，同实施例16，不同在于，将CO₂调整为CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物（具体为甲苯）。
- [0154] 综上所述，以上实施例分别对比了不同电解电压条件下CO₂、CO、N₂、O₂、乙炔、糠醛、苯及其衍生物催化加氢性能。研究发现：电解过程对基于金属膜电极活性氢转移过程至关重要；本申请的电催化加氢反应在常温下进行，催化剂表现出优异的反应活性、选择性和稳定性；电解过程中惰性电极产生的氢离子扩散转移至膜电极时，能够在膜电极电解还原产生金属氢化物，并且氢化物的活性氢原子能够转移至催化剂表面，促进反应物的催化加氢过程，有效避免了常规催化加氢反应中氢气的使用。因此本申请电催化加氢反应装置及方法具有明显的催化加氢反应优势。

[0155] 上所述仅为本发明的较佳实施方式而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

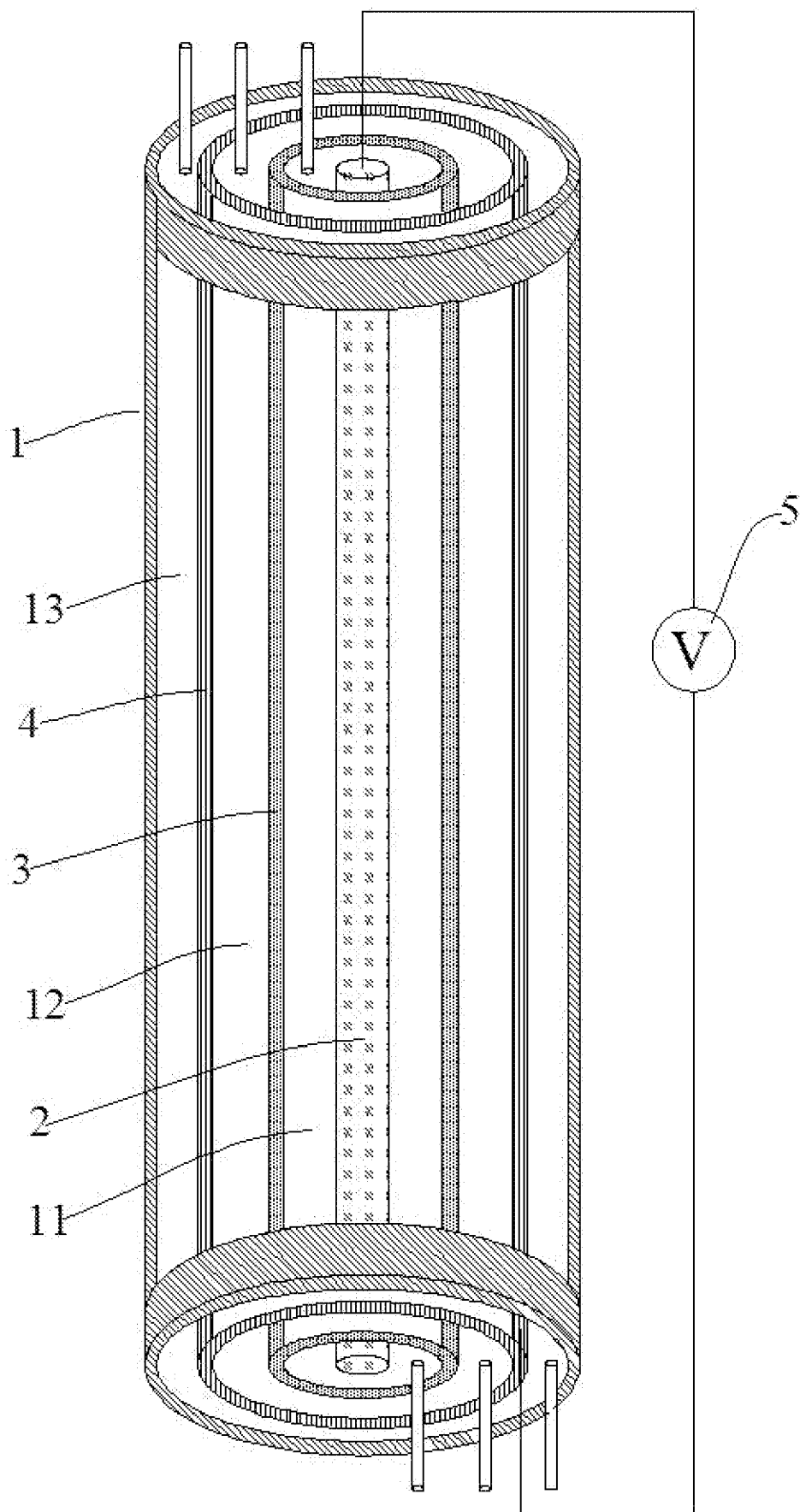
权利要求书

- [权利要求 1] 一种电催化加氢反应装置，其特征在于，包括：
- 加氢反应器，其内部中空；
- 惰性电极，其位于所述加氢反应器内；
- 质子交换膜，其位于所述加氢反应器内，所述惰性电极位于所述质子交换膜内侧，所述质子交换膜与所述加氢反应器之间围合形成第一电解腔室；
- 金属膜电极，其位于所述加氢反应器内，所述质子交换膜位于所述金属膜电极内侧，所述金属膜电极、所述加氢反应器、所述质子交换膜之间围合形成第二电解腔室，所述金属膜电极与所述加氢反应器内壁之间形成反应腔室；
- 第一电解液供应单元，其用于向所述第一电解腔室提供第一电解液；
- 第二电解液供应单元，其用于向所述第二电解腔室提供第二电解液；
- 反应底物供应单元，其用于向所述反应腔室提供反应底物；
- 供电单元，其正极与所述惰性电极电连接、负极与所述金属膜电极电连接；
- 其中，所述金属膜电极所采用的金属为易于形成金属氢化物的金属。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的电催化加氢反应装置，其特征在于，所述易于形成金属氢化物的金属包括La系金属、Pd、Ru、过渡金属中的至少一种。
- [权利要求 3] 如权利要求2所述的电催化加氢反应装置，其特征在于，所述金属膜电极包括依次叠加的疏水涂层、金属薄膜层、催化剂层，其中，所述催化剂层靠近所述反应腔室一侧，所述疏水涂层靠近所述第二电解腔室一侧；所述金属薄膜层所采用的金属为易于形成金属氢化物的金属。

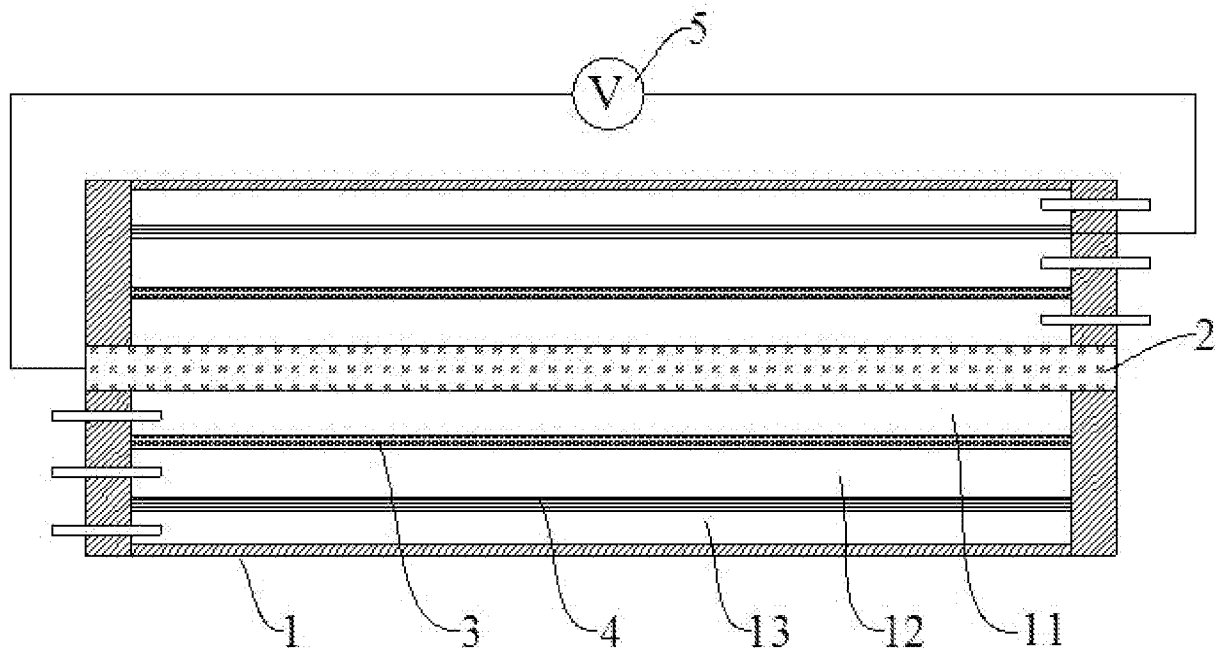
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的电催化加氢反应装置，其特征在于，所述第一电解液供应单元包括：
- 第一电解液储罐；
- 第一进液管，其一端与所述第一电解液储罐连通、另一端与所述第一电解腔室一侧连通；
- 第一出液管，其一端与所述第一电解腔室另一侧连通、另一端与所述第一电解液储罐连通；
- 第一蠕动泵，其位于所述第一进液管或第一出液管上。
- [权利要求 5] 如权利要求1所述的电催化加氢反应装置，其特征在于，所述第二电解液供应单元包括：
- 第二电解液储罐；
- 第二进液管，其一端与所述第二电解液储罐连通、另一端与所述第二电解腔室一侧连通；
- 第二出液管，其一端与所述第二电解腔室另一侧连通、另一端与所述第二电解液储罐连通；
- 第二蠕动泵，其位于所述第二进液管或第二出液管上。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的电催化加氢反应装置，其特征在于，所述反应底物供应单元包括：
- 反应底物储罐；
- 反应底物进料管，其一端与所述反应底物储罐连通、另一端与所述反应腔室连通，所述反应底物进料管设有阀门和流量控制器。
- [权利要求 7] 如权利要求1所述的电催化加氢反应装置，其特征在于，所述第一电解液、第二电解液均为碱液；
- 和/或，所述反应底物包括 CO_2 、 CO 、 N_2 、 O_2 、炔烃、烯烃、醛、羧酸、芳烃、芳烃衍生物中的至少一种；
- 和/或，所述惰性电极包括石墨电极、铂电极、金电极中的一种。

- [权利要求 8] 如权利要求7所述的电催化加氢反应装置，其特征在于，所述碱液包括碳酸钠溶液、碳酸钾溶液、碳酸氢钠溶液、碳酸氢钾溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液中的至少一种。
- [权利要求 9] 如权利要求1所述的电催化加氢反应装置，其特征在于，所述供电单元用于提供-30V~30V的电压。
- [权利要求 10] 一种电催化加氢反应方法，其特征在于，包括以下步骤；
提供如权利要求1~9任一所述的电催化加氢反应装置；
向第一电解腔室内通入第一电解液；
向第二电解腔室内通入第二电解液；
向反应腔室通入反应底物；
将供电单元的正极与惰性电极电连接、负极与金属膜电极电连接，控制电压进行电催化加氢反应。

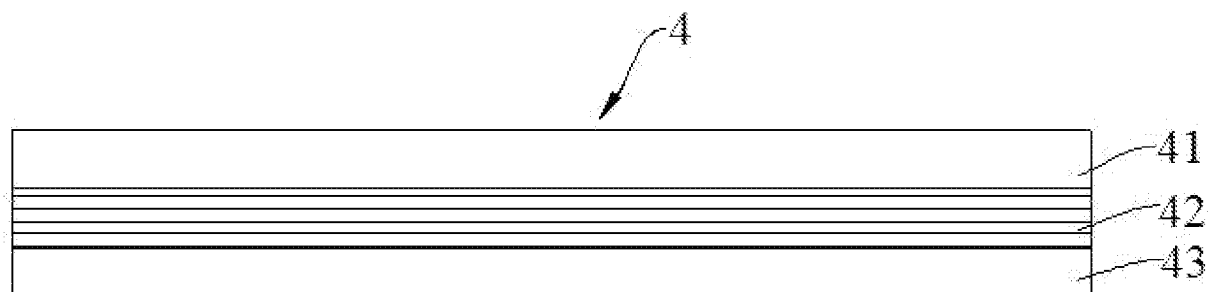
[图1]



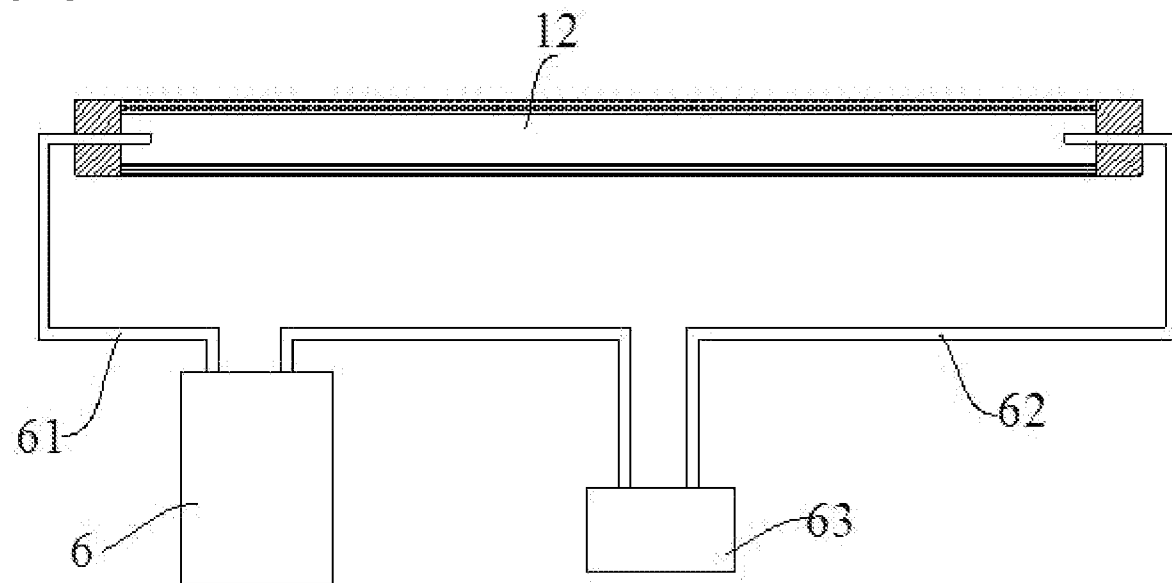
[图2]



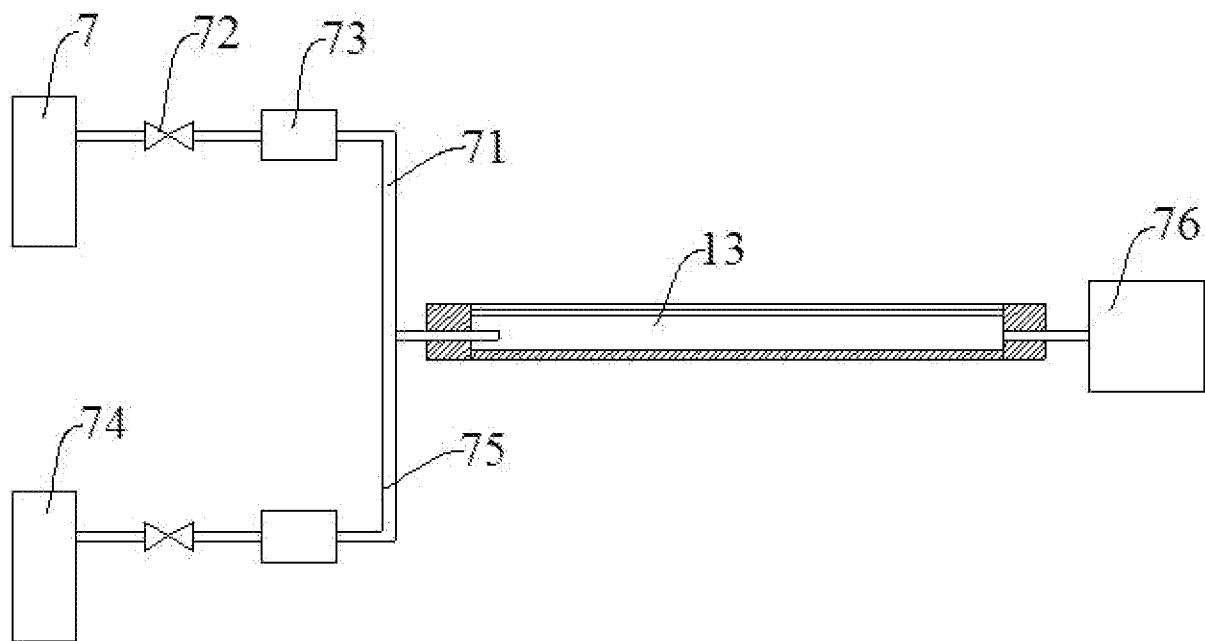
[图3]



[图4]



[图5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/132719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B3/25(2021.01)i; C25B3/01(2021.01)i; C25B9/60(2021.01)i; B01J19/08(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)

IPC:C25B B01J

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)

CNXTX, ENTXT, ENTXTC, WPABS, WPABSC, DWPI, CNKI, 万方, WANFANG, 超星读秀期刊, DUXIU, 必应搜索, BING SEARCH, Web of Science: 电催化, 电化学, 电解, 加氢, 氢化, 脱氯, 筒, 圆柱, 三腔室, 中间室, 气体扩散电极, 疏水, 聚四氟乙烯, PTFE, 隔膜, 交换膜, 金属氢化物, 贮氢, 醛, 烃, 二氧化碳, 有机物, electrolysis, electrochemical, electrocatalytic, hydrogenation, hydrogen storage, chamber, metal hydride, 张小龙, 王光明, 成会明, 中国科学院深圳先进技术研究院

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115976547 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 18 April 2023 (2023-04-18) claims 1-10	1-10
Y	US 2021040017 A1 (THE UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA) 11 February 2021 (2021-02-11) description, paragraphs 45-94	1-10
Y	FR 1516599 A (BASF AG.) 08 March 1968 (1968-03-08) description, paragraphs 8 and 13	1-10
A	卢世刚等 (LU, Shigang et al.). "贮氢合金用作硝基苯电解加氢的催化电极研究 (A Investigation of Hydrogen-storage Alloy as Catalytic Electrode for Hydrogenation of Nitrobenzene)" 电化学 (Journal of Electrochemistry), Vol. 1, No. 1, 28 February 1995 (1995-02-28), pages 15-20 ISSN: 1006-3471, pages 15-20	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2024-02-22

Date of mailing of the international search report

27 February 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/132719

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	何志桥等 (HE, Zhiqiao et al.). "Pd修饰LaNi ₅ 贮氢电极的电催化脱氯性能 (Electro-catalytic Dechlorination Performance of LaNi ₅ Hydrogen Storage Electrode Modified by Palladium)" 化工学报 (CIESC Journal), Vol. 63, No. 12, 31 December 2012 (2012-12-31), pages 3882-3888 ISSN: 0438-1157, pages 3882-3888	1-10
A	CN 101333667 A (HITACHI LTD.) 31 December 2008 (2008-12-31) entire document	1-10
A	CN 111871350 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 03 November 2020 (2020-11-03) entire document	1-10
A	CN 113026037 A (TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS AND CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 25 June 2021 (2021-06-25) entire document	1-10
A	CN 112301373 A (NORTHWESTERN POLYTECHNIC UNIVERSITY) 02 February 2021 (2021-02-02) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/132719

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115976547	A	18 April 2023	None			
US	2021040017	A1	11 February 2021	CA	3089508	A1	01 August 2019
				US	11667592	B2	06 June 2023
				US	2023257325	A1	17 August 2023
				WO	2019144239	A1	01 August 2019
FR	1516599	A	08 March 1968	None			
CN	101333667	A	31 December 2008	US	2009000574	A1	01 January 2009
				JP	2009007647	A	15 January 2009
				DE	102008030575	A1	29 January 2009
CN	111871350	A	03 November 2020	CN	111871350	B	15 October 2021
				WO	2022021909	A1	03 February 2022
CN	113026037	A	25 June 2021	CN	113026037	B	06 May 2022
CN	112301373	A	02 February 2021	None			

A. 主题的分类

C25B3/25(2021.01)i; C25B3/01(2021.01)i; C25B9/60(2021.01)i; B01J19/08(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)

IPC:C25B B01J

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))

CNTEXT,ENTXT,ENTXTC,WPABS,WPABSC,DWPI,CNKI,万方,超星读秀期刊,必应搜索,Web of Science:电催化,电化学,电解,加氢,氢化,脱氯,筒,圆柱,三腔室,中间室,气体扩散电极,疏水,聚四氟乙烯,PTFE,隔膜,交换膜,金属氢化物,贮氢,醛,炔,二氧化碳,有机物,electrolysis,electrochemical,electrocatalytic,hydrogenation,hydrogen storage, chamber,metal hydride,张小龙,王光明,成会明,中国科学院深圳先进技术研究院

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
PX	CN 115976547 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2023年4月18日 (2023 - 04 - 18) 权利要求1-10	1-10
Y	US 2021040017 A1 (UNIV BRITISH COLUMBIA) 2021年2月11日 (2021 - 02 - 11) 说明书第45-94段	1-10
Y	FR 1516599 A (BASF AG) 1968年3月8日 (1968 - 03 - 08) 说明书第8,13段	1-10
A	卢世刚等. "贮氢合金用作硝基苯电解加氢的催化电极研究" 《电化学》, 第1卷, 第1期, 1995年2月28日 (1995 - 02 - 28), 第15-20页 ISSN: 1006-3471, 第15-20页	1-10
A	何志桥等. "Pd修饰LaNi5贮氢电极的电催化脱氯性能" 《化工学报》, 第63卷, 第12期, 2012年12月31日 (2012 - 12 - 31), 第3882-3888页 ISSN: 0438-1157, 第3882-3888页	1-10

☒ 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

"D" 申请人在国际申请中引证的文件

"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

2024-02-22

国际检索报告邮寄日期

2024年2月27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

徐楠楠

电话号码 (+86) 020-28950517

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

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
A	CN 101333667 A (株式会社日立制作所) 2008年12月31日 (2008 - 12 - 31) 全文	1-10
A	CN 111871350 A (华中科技大学) 2020年11月3日 (2020 - 11 - 03) 全文	1-10
A	CN 113026037 A (中国科学院理化技术研究所) 2021年6月25日 (2021 - 06 - 25) 全文	1-10
A	CN 112301373 A (西北工业大学) 2021年2月2日 (2021 - 02 - 02) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/132719

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	115976547	A	2023年4月18日	无	
US	2021040017	A1	2021年2月11日	CA	3089508 A1 2019年8月1日
				US	11667592 B2 2023年6月6日
				US	2023257325 A1 2023年8月17日
				WO	2019144239 A1 2019年8月1日
FR	1516599	A	1968年3月8日	无	
CN	101333667	A	2008年12月31日	US	2009000574 A1 2009年1月1日
				JP	2009007647 A 2009年1月15日
				DE	102008030575 A1 2009年1月29日
CN	111871350	A	2020年11月3日	CN	111871350 B 2021年10月15日
				WO	2022021909 A1 2022年2月3日
CN	113026037	A	2021年6月25日	CN	113026037 B 2022年5月6日
CN	112301373	A	2021年2月2日	无	