



(10) **DE 10 2013 011 379 B4** 2018.10.25

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 011 379.2**
(22) Anmeldetag: **09.07.2013**
(43) Offenlegungstag: **15.01.2015**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **25.10.2018**

(51) Int Cl.: **C01B 3/22 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Prechtl, Martin, Dr., 50354 Hürth, DE; Prechtl, Matthias, 63073 Offenbach, DE

(74) Vertreter:

Bonnekamp & Sparing, 40211 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

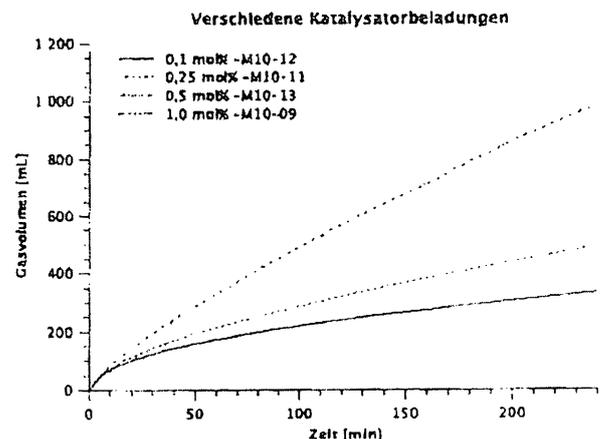
Heim, Leo, 51103 Köln, DE; Prechtl, Martin, Dr., 50354 Hürth, DE; Schlörer, Nils, Dr., 50823 Köln, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	6 964 757	B2
US	2003 / 0 044 349	A1
US	2008 / 0 219 918	A1
US	2010 / 0 299 990	A1
EP	1 446 354	B1
EP	2 272 795	A1
WO	2003/ 016 211	A1
WO	2010/ 025 921	A1
WO	2012/ 013 940	A2
WO	2012/ 143 372	A1
JP	H11- 43 302	A

(54) Bezeichnung: **H₂-Produktion**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Erzeugung molekularen Wasserstoffs aus einer zumindest teilweise wässrigen Lösung in Gegenwart eines Katalysators in homogener Katalyse, wobei der entstehende Wasserstoff kontinuierlich generiert und speicherbar ist, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung des molekularen Wasserstoffs der Katalysator in einer wässrigen Formaldehyd- und/oder wässrigen Paraformaldehydlösung gelöst und der Katalysator Dichloro-(p-cymene)-ruthenium-(II) umfasst, wobei die Lösung auf eine Temperatur in einem Bereich von 30°C bis 100°C erwärmt wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung molekularen Wasserstoffs aus einer zumindest teilweise wässrigen Lösung in Gegenwart eines Katalysators in homogener Katalyse, wobei der entstehende Wasserstoff kontinuierlich generiert und speicherbar ist, wobei der Katalysator zur Erzeugung des molekularen Wasserstoffs in einer wässrigen Formaldehyd- und/oder wässrigen Paraformaldehydlösung gelöst und der Katalysator Dichloro-(p-cymene)-ruthenium-(II) umfasst, wobei die Lösung auf eine Temperatur in einem Bereich von 30°C bis 100°C erwärmt wird.

[0002] Die Produktion von Wasserstoff hat in den vorangegangenen Jahren als alternative Energiequelle zunehmend an Bedeutung gewonnen, wobei insbesondere die Brennstoffzellentechnologie für die Kraftzeugung in der Zukunft zu nennen ist. Zu Zeit wird Wasserstoff industriell aus Methan oder Kohlenmonoxid durch Wasserdampfreformierung bei hohen Temperaturen hergestellt. Bei diesen Reaktionen müssen jedoch zur Reinigung des Wasserstoffs zurückgebliebenes Kohlenmonoxid entfernt werden, da CO insbesondere den Wirkungsgrad von Brennstoffzellen als Katalysatorgift einschränkt. Der erzeugte und gereinigte Wasserstoff muss zudem in Druckgastanks gespeichert werden. Die Speicherung in technischem Maßstab erfolgt entweder über sehr schwere und voluminöse Druckgastanks oder Flüssigwasserstoff-Tanks, d. h. 125 kg Tankgewicht für ca. 6 kg Wasserstoff, was eine Gewichtseffizienz von weniger als 5-Gew.-% bedeutet und einen enormen Nachteil für die Handhabbarkeit der Energiequelle Wasserstoff darstellt.

[0003] Die Verwendung von molekularem Wasserstoff aus fossilen Quellen in Druckgastanks, hat außerdem den Nachteil, dass die technischen Voraussetzungen für die Speicherung und Lagerung sehr aufwändig sind. Da die volumetrische Dichte von Wasserstoff bei kleinen Drücken sehr schlecht ist, werden hohe Drücke benötigt, die hohe Anforderungen an den Tank stellen, die die Gewichtseffizienz des Gesamtsystems auf ungefähr 4,8 % zurückgehen lässt. Im Falle der flüssigen Speicherung benötigt der Tank aufgrund der notwendigen Speichertemperatur nahe dem absoluten Nullpunkt eine starke Isolierung. Die flüssige Speicherung wird aufgrund der trotz guter Isolierung nicht vernachlässigbaren Verluste durch Verdampfung und anderer technischer Hürden, als nicht konkurrenzfähig zu Druckgastanks angesehen. Die verbreitete Verwendung von chemischen Wasserstoffspeichern verschiedenster Art wie Metallhydride, Ameisensäure Ammoniakboran, Wasser, MOFs, Alkohole/Methanol befindet sich derzeit noch im Forschungsstatus.

[0004] Verfahren zur Herstellung von molekularem Wasserstoff mittels Dampfreformierung ist beispielsweise in der JP H11- 43 302 A beschrieben, bei dem die H₂ Herstellung aus einem Wasser-Aldehyddampf über einen Reformier bei erhöhter Temperatur erfolgt

[0005] In der US 2008 / 0 219 918 A1 beschrieben, dass durch Einsatz von Metallen als Katalysatoren aus Formaldehyd H₂ generiert werden kann, wobei allerdings ein höherer Temperaturbereich für die Wasserstoffherzeugung erforderlich ist.

[0006] Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung Wasserstoff aus Ameisensäure in der WO WO 2012/ 143 372 A1 offenbart, in der beschrieben ist wie Alkohole und Aldehyde, speziell Methanol/Formaldehyd und Ethanol/Acetaldehyd, sich aus Biomasse d.h. nachwachsenden Rohstoffen mittels biotechnologischer Prozesse wie Fermentation und enzymatische Oxidation durch Alkoholdehydrogenase herstellen lassen.

[0007] Zudem ist in der EP 1 446 354 B1 ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffgas offenbart, bei dem durch Reaktion eines Kohlenwasserstoffs oder oxygenierten Kohlenwasserstoffs mit Hydroxidionen aus einer Base in Gegenwart eines Katalysators und bei einem ausreichend hohen pH-Wert Wasserstoff gebildet wird, wobei durch die Reaktion des Kohlenwasserstoffs oder oxygenierten Kohlenwasserstoffs ohne eine wesentliche Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erfolgt.

[0008] In der WO 2012/ 013 940 A2 ist ein Verfahren zur Erzeugung von H₂ von Carbonsäuren, Alkoholen, Aldehyden oder Amiden offenbart, wobei das Verfahren die Schritte des Kontakts der flüssigen Phase mit nanokristallinen Metallpartikeln umfasst, wobei die Metallpartikel Elemente der 9 bis 12 Nebengruppe beinhalten oder nanokristalline Metallpartikel von Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Kupfer and Silber mit einer Größe von weniger oder gleich 50nm aufweisen

[0009] Die voran genannten Ausgangsstoffe können als Wasserstoffquelle dienen und haben ab einer Gewichtseffizienz von ca. 6 % H₂ technische Relevanz. Allerdings besitzt die Wasserstoffherzeugung aus Methanol (12.5 Gew-% H₂) den Nachteil, dass robuste Katalysatoren bei sehr hohe Temperaturen ca.300°C eingesetzt werden müssen, um eine zufriedenstellende Ausbeute von Wasserstoff zu erhalten. Andererseits wird es bei Verwendung von Katalysatoren die bereits bei niedriger Temperatur weniger als 100°C aktiv sind notwendig unter Schutzgasatmosphäre zu arbeiten, damit es nicht zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität des molekularen Metallkatalysators und somit des H₂ Umsatzes kommt.

[0010] Bei der Verwendung von Ameisensäure als Ausgangsstoff für die Wasserstoffherzeugung ist der geringere gravimetrische Wasserstoffanteil von ca. 4.3 Gew.-% nachteilig, so dass dieses Material für mobile Anwendungen uninteressant ist und somit nur für stationäre Energiespeicherung angewendet werden kann.

[0011] Andere Materialien wie z. B. Borane, insbesondere NH_3BH_3 , weisen zwar eine hohe Speicherkapazität (19.6 Gew.-% H_2) auf, aber hat den enormen und den bisher nicht überwundenen Nachteil, dass feste Nebenprodukte durch Polymerisation entstehen und für hohe Wasserstoffausbeuten sehr hohe Temperaturen nötig sind, welche für die praktische Anwendung mit Brennstoffzellen hinderlich sind. Metallhydride haben auch eine geringe Gewichtseffizienz und sind an Luft oft selbstentzündlich und daher auch nur unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss anwendbar. Wasser als einfachste Form eines Energieträgers in Reinform hat als Wasserstoffquelle den Nachteil, dass sehr viel Energie aufgewendet werden muss, um das Wasser elektrochemisch oder photochemisch zu spalten.

[0012] Aufgabe der Erfindung ist es daher ein Verfahren mit einem einfach handhabbaren Ausgangsstoff zur Wasserstoffproduktion zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile des Standes der Technik überwindet.

[0013] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des unabhängigen Anspruchs 1 gelöst.

[0014] Die Erfindung umfasst die Verwendung von Formaldehyd/Methandiol und/oder, Paraformaldehyd in zumindest teilweise wässriger Lösung zur Energiespeicherung bzw. Wasserstoffspeicherung/-produktion in mobilen und wie stationären Anwendungen wegen ihrer Gewichtseffizienz von über 8.3 Gewichts-%. Als Quelle des hydridischen Wasserstoffs kann hierbei das Formaldehyd, Paraformaldehyd/Methandiol Lösung dienen, wobei die Quelle für protischen Wasserstoff das Wasser selbst ist. Es handelt sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um eine spezielle Form des sogenannten „Water Splittings“ bei Wasser ebenfalls als Energiespeicher dienen kann. Der Wasserstoff wird in Gegenwart von einem robusten Katalysator bei milden Reaktionsbedingungen, d.h. bei geringen Temperaturen von weniger als 100°C schnell, d.h. in wenigen Minuten freigesetzt.

[0015] Erfindungsgemäß wird hierbei ein Katalysator verwendet der Dichloro(p-cymene)ruthenium (II) umfasst.

[0016] Als Katalysator können eine Vielzahl von Materialien wie Metallkomplexe, Metallnanopartikel, Metalloxide, geträgerte Metalle auf Kohle, Silica, Alu-

miniumoxid, saure und basische Katalysatoren dienen. Bevorzugte Verbindungen enthalten Rutheniumkomplexe, wie beispielsweise Dihalogen(p-cymene)ruthenium(II) Dimere. Als Halogene kommen alle Elemente der siebten Hauptgruppe in Betracht. Der am meisten bevorzugte Katalysator ist das Dichloro(p-cymene)ruthenium(II) Dimer (CAS: 52462-29-0) der in Lösung in einem Massenanteil in einem Bereich von 0.1 bis 1.5 mol-%, bevorzugt 0.5 mol-% und besonders bevorzugt 1 mol-% vorliegt. Der Stoffumsatz beträgt mehr als 50%, bevorzugt 70-80% bezogen auf den Einsatz der Edukte, was ein deutliche Verbesserung hinsichtlich des Stoffumsatzes gegenüber geträgerten Metall-Katalysatoren oder Metallnanopartikel, die in heterogener Katalyse bei einer Katalysatorbeladung von 1 mol% einen Umsatz von weniger als 1% bezogen auf den Einsatz der Edukte aufweisen.

[0017] Der Wasserstoff wird in hoher Reinheit produziert, wobei in der Gasphase lediglich Kohlendioxid als Nebenprodukt auftritt. Katalysatorgifte wie Kohlenmonoxid und Sauerstoff entstehen hierbei nicht. Somit ist diese spezielle Art von „Water Splitting“ anderen Methoden überlegen, denn es entsteht neben Wasserstoff kein Sauerstoff, welcher den Katalysator deaktivieren könnte, sondern lediglich Kohlendioxid, welches keinen Einfluss auf die Katalysatoraktivität hat. Das Katalysatorsystem ist zudem lange Zeit an Luft stabil und rezyklierbar, wodurch es anderen homogenkatalytischen Systemen überlegen ist, welche nur unter Schutzgas ihre Aktivität behalten.

[0018] Der katalytisch generierte Wasserstoff lässt sich anschließend in Wasserstoffbrennstoffzellen verwenden, ebenso ist dieses katalytische System interessant für Transferhydrierungsreaktionen in der synthetischen Chemie. In der Mehrphasenkatalyse lassen sich somit auf einfachen Wege Dreifachbindungen wie sie bei Alkinen und Nitrilen zu Doppelbindungen wie Alkenen und Iminen und Einfachbindungen Alkanen, und Aminen hydrieren und Doppelbindungen Alkene, Imine, Aldehyde, Ketone zu Einfachbindungen wie Alkane, Amine, primäre und sekundäre Alkohole hydrieren. Die hocheffiziente Verwendung von diesen gut zugänglichen und damit günstigen Ausgangsstoffen Formaldehyd/Methandiol, Paraformaldehyd in zumindest teilweise wässriger Lösung für die Anwendung als Wasserstoffspeicher/Energiespeicher und für Transferhydrierungsreaktionen in der Synthesechemie sind einige wesentliche Aspekte dieser Erfindung.

[0019] In Isotopen-Experimenten mit deuterierten Formaldehyd/Paraformaldehyd bzw. Deuteriumoxid, sowie Mischungen mit undeuterierten Edukten, konnte ein Isotopeneffekt beobachtet werden, wodurch die Anreicherung von schwereren Isotopen prinzipiell möglich ist. Das heißt es kommt zu einer kinetischen Trennung, und es wird z. B. zuerst H_2 , dann HD und

zu Letzt D_2 freigesetzt. Dies ist mit anderen Systemen die Methanol, Ameisensäure oder Ammoniakboran-Addukte nutzen nicht möglich und wurde bislang auch nicht beobachtet. Erfindungsgemäß ist es hingegen möglich, dass man Formaldehyd/Paraformaldehyd und Wasser sowie deren Isotopologen modular in verschiedenen Mischungsverhältnissen einsetzen und sukzessive H_2 , HD und D_2 produziert. Demzufolge lässt sich aus Wasser Deuteriumoxid anreichern, da zuerst H_2O zersetzt wird und zu Letzt erst D_2O .

Figurenliste

[0020] In einem 10 ml fassenden, mit Magnetrührstab bestückten Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler wurden 0,5 mol% des Katalysators Dichloro(p-cymene)ruthenium(II) Dimer (CAS: 52462-29-0) in variablen Mengen einer wässrigen 37% Formaldehydlösung gelöst. Der Gasauslass wurde in Reihe geschaltet an einem Coriolis-Massendurchflussmesser und an einem Massenspektrometer angeschlossen für die qualitative und quantitative Analyse der gasförmigen Produkte. Die Reaktionslösung wurde auf eine Reaktionstemperatur von 40-95°C erwärmt und die Gasphase wurde kontinuierlich analysiert.

Fig. 1 zeigt die Zeit/Umsatzkurve der Dehydrierung von wässrigem Formaldehyd an Luft bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren. Als gasförmige Produkte entstehen ausschließlich Wasserstoff und Kohlendioxid.

Fig. 2 zeigt das Ergebnis der qualitativen massenspektrometrischen Analyse der Dehydrierung von Formaldehyd in wässriger Lösung an Luft. Argon wurde als Spülgas verwendet. Es ist erkennbar, dass nur Wasserstoff und Kohlendioxid entsteht.

Fig. 3 zeigt die Ergebnisse der qualitativen und semiquantitativen massenspektroskopischen Untersuchung der Dehydrierung von Formaldehyd in Wasser an Luft. Man erkennt ein fast linearen Anstieg von H_2 als Funktion des Drucks von Beginn der Umsetzung bis zu einem Zeitpunkt $T=45$ min. Der Anstieg von CO_2 als Funktion des Drucks erfolgt langsamer, da zunächst Wasserstoff und Ameisensäure gebildet wird, die nachfolgend decarboxyliert.

Fig. 4 ist die Dehydrierung von Formaldehyd in wässriger Lösung an Luft dargestellt mittels zeitaufgelöster Gasphasen-Massenspektrometrie. Auf der Abzisse sind die Scanzyklen des Massenspektrometers zu erkennen. Ameisensäure und Formaldehyd liegen wie erwartet kaum in der Gasphase vor, sondern befinden sich in der flüssigen Phase, daher sind die Kurven nahe der Null-Linie.

Fig. 5 schließlich zeigt die Dehydrierung von Deuteriumformaldehyd gelöst in Deuteriumoxid an Luft. Es entsteht lediglich D_2 und CO_2 . Es kann so qualitativ

gezeigt werden zeigen, dass durch den Einsatz von D_2CO auch D_2 auf diesem Wege zugänglich ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung molekularen Wasserstoffs aus einer zumindest teilweise wässrigen Lösung in Gegenwart eines Katalysators in homogener Katalyse, wobei der entstehende Wasserstoff kontinuierlich generier- und speicherbar ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Erzeugung des molekularen Wasserstoffs der Katalysator in einer wässrigen Formaldehyd- und/oder wässrigen Paraformaldehydlösung gelöst und der Katalysator Dichloro-(p-cymene)-ruthenium-(II) umfasst, wobei die Lösung auf eine Temperatur in einem Bereich von 30°C bis 100°C erwärmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Massenanteil des Katalysators weniger als 1 mol-% in Lösung beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Erzeugung molekularen Wasserstoffs bei einem pH-Wert in einem Bereich von 4 bis 8 erfolgt.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der erzeugte molekulare Wasserstoff Isotopen des Wasserstoffs enthält.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Trennung von Isotopen des erzeugten molekularen Wasserstoffs erfolgt.
6. Verwendung eines Verfahrens nach Anspruch 1 bis 5 zur Generierung von Wasserstoff zum Einsatz in Brennstoffzellen.
7. Verwendung eines Verfahrens nach Anspruch 1 bis 5 zur mobilen Anwendung, insbesondere zum Betrieb von Fahrzeugen.
8. Verwendung eines Verfahrens nach Anspruch 1 bis 5 zur Generierung von Wasserstoff zum Einsatz in Transferhydrierungsreaktionen.
9. Verwendung eines Verfahrens nach Anspruch 1 bis 5 zur Generierung von Wasserstoff zum Einsatz in der Mehrphasenkatalyse.

10. Verwendung eines Verfahrens nach Anspruch 1 bis 5 zur Wasseraufbereitung, insbesondere mit Formaldehyd kontaminierter Abwässer.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG 1

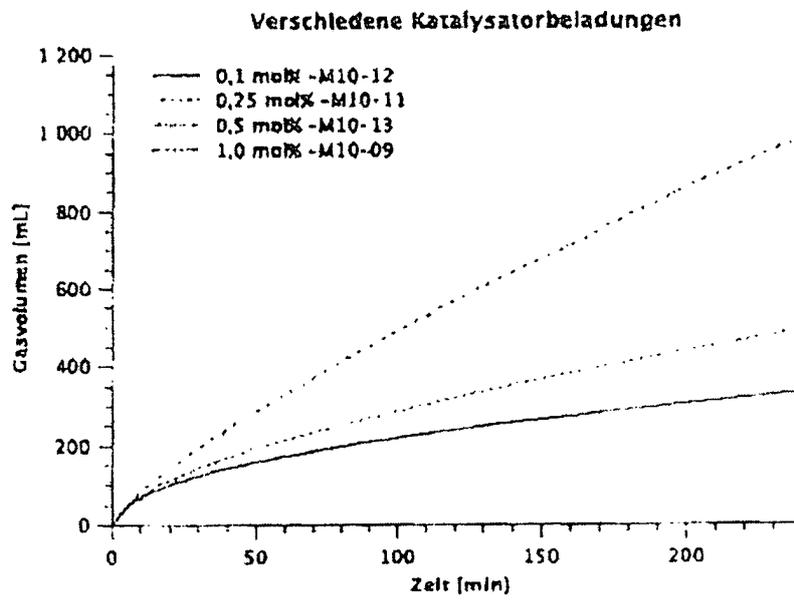


FIG 2

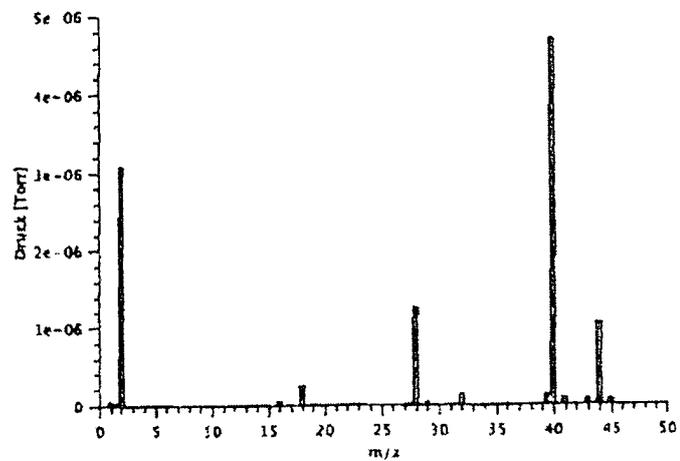


FIG 3

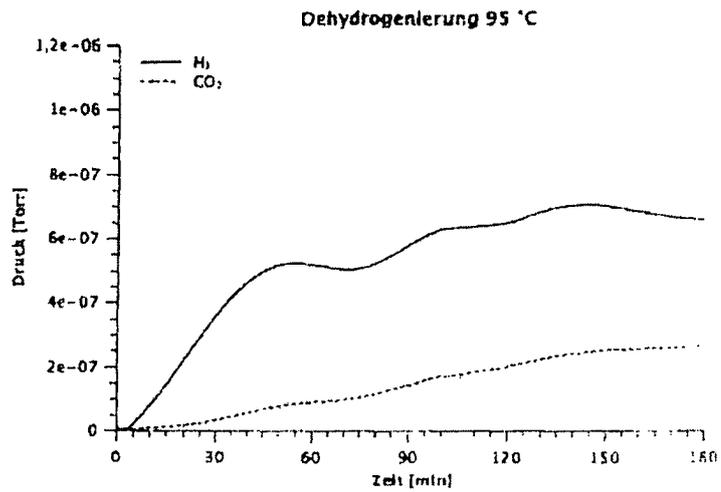


FIG 4

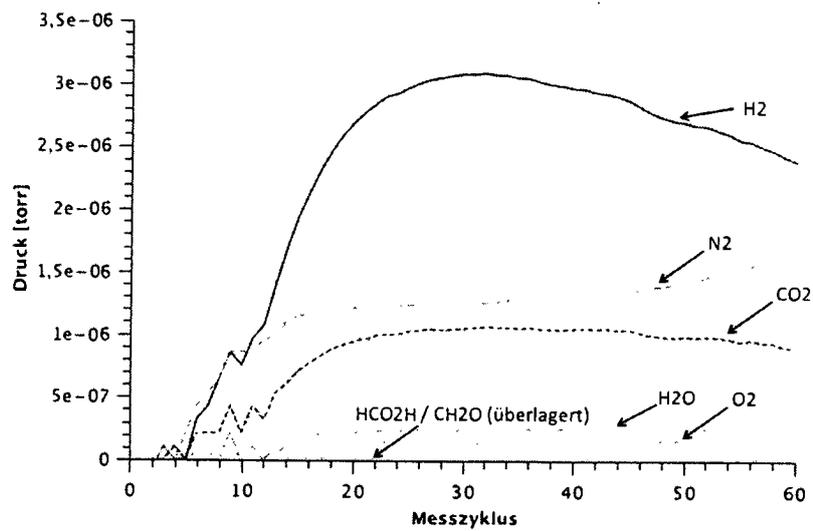


FIG. 5

