

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202490133** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2024.04.15**

(22) Дата подачи заявки  
**2022.07.01**

(51) Int. Cl. **C01B 3/00** (2006.01)  
**B01J 31/18** (2006.01)  
**B01J 31/22** (2006.01)  
**B01J 31/24** (2006.01)  
**B01J 31/40** (2006.01)  
**C07C 51/02** (2006.01)  
**C07C 51/41** (2006.01)

**(54) ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ВОДНОГО ФОРМИАТНО-БИКАРБОНАТНОГО (ВОДОРОДНОГО КАРБОНАТНОГО) РАВНОВЕСИЯ**

(31) **P2100254; P2200115**  
(32) **2021.07.02; 2022.04.13**  
(33) **HU**

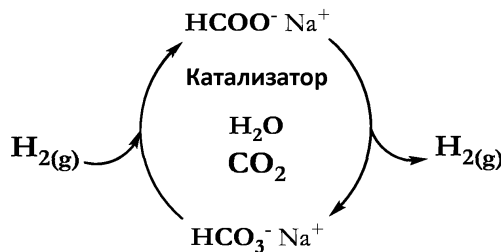
(86) **PCT/HU2022/050056**  
(87) **WO 2023/275578 2023.01.05**

(71) Заявитель:  
**ГЕОМАКС ПРОДЖЕКТ КФТ. (HU)**

(72) Изобретатель:  
**Йоо Ференц, Папп Габор Чаба, Элек Янош, Хорват Хенриетта (HU)**

(74) Представитель:  
**Хмара М.В. (RU)**

(57) Объектом изобретения является способ гидрирования гидрокарбоната в водной реакционной системе, при котором способ предусматривает приведение гидрокарбоната, водорода и катализатора в контакт друг с другом в присутствии в газовом пространстве диоксида углерода. На этом этапе способа образуется формиат. Объектом изобретения также является способ каталитического разложения формиата в водной реакционной системе и гидрирования гидрокарбоната, полученного в той же реакционной системе согласно изобретению, где реагенты и продукты реакции образуются в обратимом реакционном цикле с использованием реакционной системы согласно изобретению, и этот реакционный цикл повторяется необходимое количество раз. В указанном способе разложения формиата формиат и катализатор вступают в контакт, так что в качестве продукта реакции образуются газообразный водород и гидрокарбонат, свободный от побочных продуктов CO<sub>x</sub>. Дополнительным объектом изобретения является система хранения водорода, основанная на способе согласно изобретению, предпочтительно аккумулятор водорода. Дополнительным объектом изобретения является система хранения водорода согласно изобретению, предпочтительно применение аккумулятора водорода для хранения водорода, необходимого для работы топливного элемента (или другого устройства, требующего H<sub>2</sub>), и, где это требуется, для его высвобождения по мере надобности.



**A1**

**202490133**

**202490133**

**A1**

# ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ВОДНОГО ФОРМИАТНО-БИКАРБОНАТНОГО (ВОДОРОДНОГО КАРБОНАТНОГО) РАВНОВЕСИЯ

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

5            Объектом изобретения является способ гидрирования гидрокарбоната в водной реакционной системе, включающий приведение гидрокарбоната, водорода и катализатора в контакт друг с другом в присутствии диоксида углерода (углекислого газа) в газовом пространстве. На этом этапе способа образуется формиат. Объектом изобретения также является способ каталитического разложения формиата в водной реакционной системе и гидрирования гидрокарбоната, полученного в той же реакционной системе согласно изобретению, где реагенты и продукты реакции образуются в обратимом реакционном цикле с использованием реакционной системы согласно изобретению, и этот реакционный цикл повторяют необходимое количество раз.

15           В указанном способе разложения формиата формиат и катализатор вступают в контакт, так что в качестве продукта реакции образуются газообразный водород и гидрокарбонат, не содержащий побочных продуктов  $\text{CO}_x$ . Объектом изобретения также является система хранения водорода, основанная на способе согласно изобретению, предпочтительно аккумулятор водорода. Объектом изобретения также является применение системы хранения водорода согласно изобретению, предпочтительно аккумулятора водорода, для хранения водорода, необходимого для работы топливного элемента (или другого устройства, требующего  $\text{H}_2$ ), и, при необходимости, для его высвобождения по мере надобности.

## ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

25           *Hull et al.* в своей публикации (Nature chemistry, 2012, 4(5), 383-388) [1] раскрывают обратимую систему хранения водорода с использованием  $\text{CO}_2$  и иридиевого катализатора, которая работает в условиях, близких к условиям окружающей среды. В описанной системе  $\text{CO}_2$  преобразуется в формиат/муравьиную кислоту при щелочном pH. Хотя авторы утверждают, что растворенный  $\text{CO}_2$  необходим для производства формиата и очень небольшое количество продукта образуется при использовании только бикарбоната, они даже предполагают, что протестированный там катализатор восстанавливает  $\text{CO}_2$ , а не бикарбонат; в то же время они не приводят численных данных, подтверждающих

эти выводы, или проведенных экспериментов. В Таблице 1 указанной публикации не указаны условия эксперимента, при которых были получены результаты из цитируемой литературы, хотя в тексте этой публикации указано, что условия (давление, температура), использованные в цитируемых публикациях, более строгие, чем использованные в указанной публикации авторами этой статьи (*Hull et al.*).

*Joó et al.* в своей публикации (Chemical Communications 1999, 971-972) [2] описали гомогенное гидрирование водного гидрокарбоната с образованием формиата с использованием различных катализаторов и исследовали влияние присутствующего диоксида углерода. С одной стороны, они обнаружили, что для катализатора  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$   $\text{CO}_2$  в газовой фазе был необходим для высоких скоростей реакции (хотя в его отсутствие реакция все же происходила, но гораздо медленнее). С другой стороны, также было обнаружено, что  $\text{CO}_2$  *снижает* скорость реакций, проводимых с катализаторами  $[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]_2$  и  $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ . Как следствие, влияние  $\text{CO}_2$  на скорость гидрирования бикарбоната невозможно предсказать заранее даже в случае катализаторов с явно очень похожим составом и структурой, таких как два упомянутых выше катализатора, поэтому эффект увеличения или уменьшения скорости можно определить только на основе экспериментов. Другими словами, для специалиста в данной области техники для данного катализатора не является очевидным то, увеличит ли или уменьшит  $\text{CO}_2$ , присутствующий в газовом пространстве, скорость гидрирования бикарбоната.

В своей публикации *Elek et al.* (Applied Catalysis A: General 2003, 255, 59-67) [3], показали, что скорость гидрирования  $\text{NaHCO}_3$ , катализируемая комплексом  $[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]_2$ , при *постоянной* концентрации  $\text{NaHCO}_3$  и (также при постоянном) давлении  $\text{H}_2$ , составляющем 6 бар, с использованием 5 бар  $\text{CO}_2$  было на 10% ниже, чем в отсутствие  $\text{CO}_2$ .

В целом можно констатировать, что трудно сравнить большое количество результатов, собранных в литературе, поскольку использованные условия экспериментов существенно различались. Это означает не только разницу в давлении, температуре и времени реакции, но также и различия в концентрациях и соотношениях концентраций веществ, используемых в реакциях.

Так, например, исходя из того, что теоретически как  $\text{HCO}_3^-$ , так и  $\text{CO}_2$  могут быть гидрированы, в ходе экспериментов, описанных в ряде публикаций, например в публикации *Laurenczy et al.* (Inorg. Chem. 2000, 39, 5083-5088) [4], объединенная

концентрация *растворенного*  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  (т.е. общая концентрация углеродосодержащих неорганических частиц в растворе) поддерживалась постоянной во время некоторых экспериментов. Это, например, имело следствием то, что для изучения влияния  $\text{CO}_2$  при увеличении давления  $\text{CO}_2$  количество измеряемого  $\text{NaHCO}_3$  приходилось уменьшать, что приводило к гораздо более быстрому снижению pH (и, следовательно, к более быстрому увеличению концентрации формиата), чем если бы давление диоксида углерода было увеличено при постоянной концентрации  $\text{HCO}_3^-$ . Также в этом документе имеется пример последней экспериментальной установки (в действительности, она является более общей).

Авторы вышеупомянутых публикаций ([2]-[4]) однозначно утверждают, что реальным субстратом гидрирования бикарбонатов является анион  $\text{HCO}_3^-$ , даже в присутствии  $\text{CO}_2$ . В этом контексте необходимо определить, что считается субстратом при химическом превращении. По мнению авторов настоящего изобретения, субстрат – это тот тип исходного вещества, на котором происходит химическое превращение и который в измененном виде появляется в продукте реакции. Определить это не всегда легко, если в ходе реакции протекают различные обменные процессы. (Субстрат и реагенты не являются на 100% синонимами друг друга, поскольку реагент может быть также вспомогательным веществом, например протон-связывающим основанием и т.п.). В процессе гидрирования бикарбоната в присутствии  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  может (также) быть субстратом, если он сам непосредственно гидрируется до формиата. Однако если его роль ограничивается лишь регулированием pH (образованием кислой среды), то его считают простым вспомогательным материалом. С точки зрения настоящего изобретения результаты измерений, опубликованные до сих пор в литературе, недостаточны для решения данного вопроса.

Следующие соображения основаны на работах *J. N. Butler* "Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications" (Lewis Publishers, Chelsea, USA, 1991) [5] и *X. Li et al.* (Fluid Phase Equilibria 2018, 458, 253-263) [6] и используют имеющиеся там данные. Ссылка на приближенные величины относится к тому факту, что коэффициенты активности в расчетах принимались равными 1, и, например, влияние ионной силы не учитывалось

При растворении диоксида углерода в воде действует закон Генри:

$$[\text{CO}_2] = K_H \times P(\text{CO}_2)$$

то есть увеличение давления диоксида углерода линейно увеличивает концентрацию растворенного (гидратированного)  $\text{CO}_2$ . Если концентрация растворенного диоксида углерода дана в единицах моль/литр (М), а давление газообразного диоксида углерода – в атмосферах (атм.) (с хорошим приближением – в единицах бар), то значение константы Генри для чистой воды при  $25^\circ\text{C}$  составляет  $K_H = 10^{-1,5} = 0,0316$ ; а при  $35^\circ\text{C}$  составляет  $K_H = 10^{-1,5} = 0,0200$ . Эта величина уменьшается с ростом температуры, а также изменяется с увеличением ионной силы, но это не оказывает существенного влияния на последующие соображения. По мере увеличения давления  $\text{CO}_2$ , концентрация растворенного  $\text{CO}_2$  также увеличивается и при  $25^\circ\text{C}$  составляет примерно 0,0316 М (1 бар), 0,316 М (10 бар) и 3,16 М (100 бар). Константа диссоциации кислоты равновесия реакции диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  равна  $\text{p}K_{a1} = 6,35$  (при  $25^\circ\text{C}$ ) и 6,309 (при  $35^\circ\text{C}$ ) соответственно. Для данного pH взаимосвязь между концентрацией бикарбонат-аниона и давлением  $\text{CO}_2$  может быть выражена следующей формулой:

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \text{p}K_{a1} + \text{p}K_H + \log P(\text{CO}_2) + \text{pH}$$

Соответственно, как следует из формулы, равновесные концентрации бикарбоната также увеличиваются из-за большего количества  $\text{CO}_2$ , растворенного под более высоким давлением. Согласно данным *измерений*, опубликованным в упомянутой выше публикации *J. N. Butler* [5], в растворах  $\text{NaHCO}_3$  с концентрацией растворителя  $m = 1$  моль/кг, при  $35^\circ\text{C}$ , при различных давлениях  $P(\text{CO}_2)$ , получены равновесные значения pH, представленные в Справочной Таблице 1, приведенной ниже (столбец 2), из которых можно рассчитать равновесные концентрации  $\text{HCO}_3^-$ , приведенные в столбце 3.

25

Справочная таблица 1

| $P(\text{CO}_2)$<br>(бар) | pH   | $[\text{HCO}_3^-]$<br>(М) |
|---------------------------|------|---------------------------|
| 9,2                       | 6,99 | 1,13                      |
| 20,0                      | 6,86 | 1,83                      |
| 92,8                      | 6,33 | 2,50                      |

Поскольку раствор, помещенный под давление  $\text{CO}_2$ , изначально содержал  $\text{NaHCO}_3$  в концентрации 1 М (при этой температуре и концентрации концентрация

раствора  $\text{NaHCO}_3$ , выраженная в моляльности и молярности, практически одинакова), то увеличение концентрации  $[\text{HCO}_3^-]$  под действием  $\text{CO}_2$  при давлении, равном 9,2 бар, составляет всего 13%, и даже при давлении  $\text{CO}_2$ , равном 20 бар, составляет только 83%. Также видно, что концентрация бикарбонат-иона  
5 изменяется *нелинейно* с увеличением давления  $\text{CO}_2$ , увеличение которого более чем в 10 раз (с 9,2 бар до 92,8 бар) влечет за собой лишь немногим более чем двукратное увеличение концентрации бикарбоната. Причина этого явления состоит в том, что  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HCO}_3^-$ , образующиеся из растворенного диоксида углерода, образуют буферный раствор. Из этих соображений следует, что если  
10 каталитическое гидрирование имеет первый порядок по субстрату, то начальная скорость гидрирования должна изменяться линейно с изменением давления  $\text{CO}_2$ , если субстратом является сам растворенный  $\text{CO}_2$ . Если же субстратом гидрирования является бикарбонат-анион, то повышение давления  $\text{CO}_2$  сопровождается увеличением скорости реакции в меньшей степени. Некоторые  
15 эксперименты действительно это показали, но есть и другой опыт. Таковым, например, является уже упомянутое снижение скорости гидрирования при повышении давления  $\text{CO}_2$  (см. [2] и [3]).

Интересно, что хотя равновесная (т.е. реально существующая в реакционной смеси) концентрация  $\text{HCO}_3^-$  под давлением  $\text{CO}_2$  может быть значительно выше, чем  
20 в отсутствие  $\text{CO}_2$ , согласно опубликованным в литературе данным это редко отражается на экспериментально достигаемых значениях конечных концентраций формиата, которые обычно не превышают *измеренную* концентрацию  $\text{HCO}_3^-$ . Однако в ряде случаев в присутствии  $\text{CO}_2$  обнаруживалось образование большего количества формиата (в частности, муравьиной кислоты  $\text{HCO}_2\text{H}$ ), чем количества  
25 поступившего бикарбоната ( $\text{HCO}_3^-$ ), количество которого редко превышало 30-40% от содержания  $\text{CO}_2$  поступившего бикарбоната. Образование  $\text{HCO}_2\text{H}$  можно интерпретировать только как гидрирование растворенного (гидратированного)  $\text{CO}_2$  в дополнение к бикарбонату или вместо него. Возникает закономерный вопрос, обусловлена ли более высокая концентрация формиата, обнаруживаемого в кислой  
30 среде в течение данного времени, по сравнению с выходами, достигаемыми с чистым  $\text{H}_2$ , более высокой гидрированностью добавленного в газовое пространство  $\text{CO}_2$ , или же  $\text{HCO}_3^-$  уже присутствует в растворе. Другими словами: какой субстрат предпочитает механизм реакции, т.е. какая доля продукта приходится на бикарбонат или какая часть растворенного  $\text{CO}_2$ . (Конечно, в случае различных  
35 катализаторов механизм гидрирования бикарбоната и гидратированного диоксида

углерода, особенно когда оба субстрата присутствуют вместе, могут существенно различаться).

Ситуация усложняется, если в данных условиях происходит быстрый процесс обмена между растворенным  $\text{CO}_2$  (или образующимся  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) и  $\text{HCO}_3^-$ . В этом случае невозможно решить, реагирует ли помимо гидрокарбоната (гидратированный)  $\text{CO}_2$ , растворенный в реакционной смеси, независимо, или же реагентом является только  $\text{HCO}_3^-$ , образующийся при быстром обмене. В большинстве литературных источников на такую возможность даже не обращают внимания: процесс рассматривают как « $\text{CO}_2$ -гидрирование», даже когда первоначально введенный  $\text{NaHCO}_3$  не прореагировал на 100%, т.е. весь образовавшийся формиат мог произойти из гидрокарбоната, без того, чтобы гидратированный  $\text{CO}_2$  вступал бы в реакцию с водородом. Однако если 100% первоначально введенного  $\text{HCO}_3^-$  превращается в формиат, то количество формиата (муравьиной кислоты), превышающее его, непременно является образованным из  $\text{CO}_2$ , первоначально находившегося в газовой фазе. Конечно, при наличии основных вспомогательных материалов, например, аминов,  $\text{CO}_2$  в газовой фазе также восстанавливается, так как он дает бикарбонатную (возможно, карбонатную) соль с основанием, которая, как известно, способна гидрироваться. Однако в таких случаях, согласно экспериментальному опыту, количество присутствующего основания определяет максимально достижимую концентрацию формиата.

Авторы настоящего изобретения полагают, что для однозначного ответа необходим процесс обмена, указанный в предыдущем абзаце, или – при изотопной маркировке – исследование соотношения изотопов, образующихся в формиате, полученном в качестве продукта, прежде всего методами масс-спектрометрии. Однако заслуживают внимания следующие наблюдения.

а) В публикациях [2]-[4], несколько раз упомянутых выше, реакции проводились в трубках ЯМР высокого давления и сопровождалась спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  или  $^{13}\text{C}$  с использованием  $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ , изотопно-меченого исходного бикарбоната натрия. В ходе реакции измерения  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ясно показали увеличение концентрации формиата с течением времени, что количественно определялось по отношению интенсивности сигнала протонов формиата  $\text{HCO}_2^-$  к интенсивности сигнала протонов соответствующего внутреннего стандарта (DSS). На основе этих данных рассчитывали конверсию (превращение) исходного материала и конечную

концентрацию формиата. С помощью этого метода невозможно отличить, образовался ли обнаруженный формиат из бикарбоната или гидратированного  $\text{CO}_2$ .

5 В других случаях (например, в упомянутой выше публикации [1]) концентрацию образовавшегося формиата определяли методом ВЭЖХ с использованием элюирования кислой средой. Последний метод также не различает формиат и муравьиную кислоту, поскольку формиат также протонируется в используемом элюенте и может быть обнаружен как муравьиная кислота.

10 b) Анион  $\text{HCO}_3^-$  также можно гидрировать и без  $\text{CO}_2$  в водном растворе. С другой стороны, зная, что в отсутствие  $\text{HCO}_3^-$ , т.е. когда водный раствор, содержащий только катализатор, помещается под газовую смесь  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , даже при высоком давлении и температуре образуется лишь незначительное количество муравьиной кислоты (см., например, [1]), кажется очевидным предположить, что  $\text{HCO}_3^-$  гидрируется с гораздо большей скоростью, чем гидратированный  $\text{CO}_2$  (т.е. бикарбонат является субстратом для гидрирования).

15 c) Выше авторы настоящего изобретения упоминали, что в присутствии оснований  $\text{CO}_2$ , введенный в газовую фазу, также гидрируется, так как с основанием он дает бикарбонатную (возможно, карбонатную) соль, которая, как известно, способна гидрироваться. Однако в таких случаях, согласно экспериментальному опыту, количество присутствующих оснований (KOH, NaOH, диметиламин и т. д.)  
20 определяет максимально достижимую концентрацию формиата.

d) Некоторые катализаторы расщепляют муравьиную кислоту ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ) на водород и диоксид углерода с чрезвычайно высокой скоростью. Разумеется, этот процесс происходит только в кислой среде, где муравьиная кислота преимущественно не диссоциирует, так как в противном случае это было бы  
25 дегидрированием формиат-аниона. В чисто водных растворах (т.е. в отсутствие  $\text{NaHCO}_3$ ) низкая конечная концентрация муравьиной кислоты, образующейся в реакции  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{HCO}_2\text{H}$ , может быть также следствием того, что катализатор также расщепляет продукт, и равновесие реакции является сильно сдвинутым в сторону исходных материалов.

30 Судя по данным, опубликованным в уже упомянутой публикации *Laurenczy et al.* [4], конечные концентрации формиата содержат значимые данные по концентрации (1,53 М и 1,70 М), но ни в одной реакции концентрация образовавшегося  $\text{HCO}_2^-$  не превышала измеренную концентрацию  $\text{NaHCO}_3$  или



$\text{KHCO}_3$  в используемом диапазоне давлений  $\text{CO}_2$ , составляющем от 1 бар до 50 бар. Если предположить, что формиат образовывался исключительно за счет гидрирования исходного  $\text{KHCO}_3$ , то максимальная конверсия (превращение) бикарбоната составила 85%. Эти наблюдения ясно показывают, что  $\text{CO}_2$ , присутствующий в смесях  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , оказывает прежде всего *кинетическое влияние* на гидрирование гидрокарбоната. Детали этого в исследованиях пока не раскрыты, но снижение pH бикарбонатных растворов под действием растворенного  $\text{CO}_2$  может влиять на образование каталитически активных частиц комплексов металлов (почти наверняка – гидридокомплексов (комплексных гидридов)). Однако существуют пределы снижения pH, как видно из Справочной Таблицы 1 выше. Однако прямое самогидрирование растворенного  $\text{CO}_2$  не вносит существенного вклада в количество образующегося формиата. В этом смысле он не является *реагентом (субстратом)* гидрирования, и к нему нельзя применить принцип Ле Шателье-Брауна, согласно которому увеличение концентрации реагента (реагентов) способствует образованию продуктов. Хорошо известно, что принцип Ле Шателье-Брауна представляет собой четко сформулированный термодинамический закон, но он ничего не говорит о *кинетики* данной реакции.

Патент US4067958 раскрывает способ получения водорода из топливного газа, содержащего монооксид углерода и другие компоненты. Топливный газ пропускают через водный раствор, содержащий карбонаты и/или бикарбонаты натрия и калия, при этом образуется соответствующий формиат. Затем раствор формиата каталитически разлагается с образованием водорода и карбоната и/или бикарбоната. В цитируемом патентном документе также представлено оборудование, реализующее данную процедуру. В качестве катализаторов могут использоваться переходные металлы, их оксиды или сульфиды на устойчивом к щелочам носителе.

В документе *Laurency et al.* (Inorg. Chem. Comm. 2007, 10, 558-562) раскрыт комплекс Ru(II), а именно комплекс  $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})([\text{9}] \text{aneS}_3)]$ , (где PTA представляет собой 1,3,5-триаза-7-фосфоадамantan, а  $[\text{9}] \text{aneS}_3$  представляет собой 1,4,7-тритацклононан), способный катализировать гидрирование диоксида углерода и бикарбонатов в водной среде. В публикации утверждается, что хотя каталитическая активность весьма скромна, наличие промежуточных продуктов, появляющихся в ходе реакции, предполагаемое предыдущими теоретическими и практическими результатами, несомненно доказано.

В патентном документе US20120321550, *Fukuzumi et al.*, подробно описаны моноядерные комплексы переходных металлов (включая стереоизомеры), которые можно использовать в способах хранения водорода (начиная с предшествующей работы *Y. Himeda*). В их случае водород получают из спиртов, а затем исходный спирт восстанавливают из образовавшегося альдегида гидрированием на аналогичном катализаторе. Кроме того, в этих системах успешно используется равновесие  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-/\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ . В этом случае pH в данной системе также является ключевым вопросом, в том числе в связи с pH-чувствительностью лиганда. Хотя цикл формиат/гидрокарбонат играет роль в системах, описанных в указанном патентном документе, семейство используемых катализаторов имеет структуру, отличную от структуры, раскрытой в настоящем изобретении, и не содержит ни N-гетероциклического (далее иногда: NHC, от англ. N-heterocyclic) карбена, ни фосфина.

В патентном документе US6596423 *Mahajan* резюмирует свои эксперименты по разложению формиатов (формиатов натрия, калия, лития и цезия), катализируемому комплексами переходных металлов. При проведении реакции по описанной методике (при температуре в диапазоне от 80°C до 150°C) продукт реакции также содержит следы оксида углерода (менее 50 частей на миллион). В этом патентном документе упоминается несколько возможных комплексообразователей металлов, включая иридий. Возможными катализаторами могут быть карбонильные комплексы переходных металлов или лиганд-координационные комплексы, содержащие N-донорную группу (например, 2,2'-дипиридиловую группу). Также предусмотрено несколько вариантов реакционной среды, таких как вода или метанол.

В патентной заявке DE102006030449 раскрыто устройство, подходящее для обратимого хранения водорода. В основе работы оборудования лежит связывание водорода и его выделение. Водород связывается путем восстановления карбоната и/или бикарбоната калия в водном растворе до формиата калия с помощью электрического тока в присутствии газообразного водорода и катализатора ZnO или ZnO/TiO<sub>2</sub>. Водород выделяют из водного раствора формиата калия, муравьиной кислоты или их смеси с помощью платиновых или палладиевых катализаторов. Следует обратить внимание, что для хранения и выделения водорода используется не один и тот же катализатор.

Патентный документ US7939461 описывает комплексы металлов, которые катализируют разложение муравьиной кислоты с образованием водорода. Патент также раскрывает теоретическую возможность создания устройства, позволяющего хранить и восстанавливать водород, образующийся при разложении муравьиной кислоты. Описанные комплексные соединения металлов содержат два иона переходных металлов (d-ионы), которые могут быть одинаковыми или различными. В описании изобретения в число возможных атомов металла включен иридий. Возможными лигандами в замещенной или незамещенной форме являются циклопентадиен, гетероциклические ароматические соединения, содержащие атом N, такие как бипиридин, фенантролин, бипиримидин. В приведенных примерах представлены получение водорастворимого иридий-рутениевого комплекса и разложение муравьиной кислоты с образованием водорода и диоксида углерода в различных условиях (разные температуры и pH). В описании также представлены комплексы (например, содержащие иридий), катализирующие образование муравьиной кислоты из водорода и диоксида углерода. Катализаторы, раскрытые в указанном патентном документе, имеют структуру, отличную от комплексных катализаторов, раскрытых в настоящем изобретении; так, например, они не содержат фосфиновых лигандов.

В публикации *Beller* его исследовательской группы (*Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 1603-1606) было описано, как можно повлиять на производство водорода из муравьиной кислоты с помощью содержащего Ru катализатора путем добавления в каталитическую систему органических оснований и неорганических солей. Было показано, что присутствие амидиновых соединений увеличивает продукцию водорода, а в оптимальных условиях водород можно эффективно получать из смеси муравьиной кислоты и амина. Каталитическая система оказалась наиболее эффективной в присутствии 1,2-бис-(дифенилфосфино)этана (ДФФЭ) и N,N-диметил-н-гексиламина в составе предшественника  $[\text{RuCl}_2(\text{бензол})]_2$ .

Патентный документ WO2012143372 представляет способ, с помощью которого водород может быть получен из муравьиной кислоты путем селективной дегидратации с использованием каталитической системы, содержащей комплексы переходных металлов, координирующие по меньшей мере один тетрадентатный лиганд. Хотя иридий также упоминается среди возможных переходных металлов, в раскрытые предпочтительные варианты осуществления изобретения включены рутений, кобальт и железо. В описании упоминаются фосфиновые лиганды, но в

качестве предшественников не упоминаются карбеновые комплексы переходных металлов.

*Job et al.* [Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 10433-10435 (далее – результаты собственных исследований)] также исследовали возможности использования формиат/гидрокарбонатного цикла. Описанный здесь катализатор представляет собой комплекс Ru(II)-*mtp*pm<sub>s</sub>, из которого в ходе реакции образуется дигидрид Ru-формиата, специфически осуществляющий разложение. Химическое хранение H<sub>2</sub> в формиате достигалось в рамках одной системы, поскольку при приложенной температуре в присутствии катализатора Ru(II)-*mtp*pm<sub>s</sub> формиат разлагается (выбросов CO<sub>2</sub> нет), а после завершения разложения исходный раствор формиата можно восстановить путем заливки образовавшегося HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и раствора катализатора при относительно высоком давлении H<sub>2</sub>. Этот цикл можно выполнять несколько раз подряд. Хотя в описанных в публикациях системах играет роль формиат/гидрокарбонатный цикл, катализатором является комплекс Ru(II), а комплексы иридия или других переходных металлов не упоминаются, и использование NHC-карбена в качестве лиганда не предполагается.

*Himeda* (Green Chem. 2009, 11, 2018-2022) исследовал разложение муравьиной кислоты в водной среде в присутствии иридиевого катализатора. Полученный водород не содержал монооксида углерода. В качестве лиганда присутствовал 4,4'-дигидрокси-2,2'-бипиридин. Результаты показали, что комплексы Ir-бипиридила являются весьма активными катализаторами. При 90°C каталитическая активность TOF (от англ. turnover frequency) составила 14000 ч<sup>-1</sup>. Автор также исследовал влияние формиата на разложение муравьиной кислоты. Он обнаружил, что этот катализатор также активен при разложении смесей HCOOH/HCOO<sup>-</sup>. Кроме того, на теоретически-принципиальном уровне он предсказал, что образовавшийся водный раствор CO<sub>2</sub> (раствор HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) может быть регидрирован, и что муравьиная кислота образуется снова при понижении pH. Он также предложил механизм протекающей реакции: в котором он идентифицировал каталитически активное промежуточное соединение как гидрид Ir.

Используя аналогичный иридиевый катализатор, *Himeda et al.* (Nature Chem. 2012, 4, 383-388) также решили проблему регидрирования CO<sub>2</sub>, образующегося в результате разложения муравьиной кислоты, путем изменения ее pH в рамках одной системы. Используемый ими катализатор (за счет pH-чувствительности лиганда) катализирует разложение муравьиной кислоты в кислой области pH, тогда

как в щелочных растворах на первый план выходит восстановление  $\text{CO}_2$ . По их предположению,  $\text{H}_2$  может обратимо сохраняться в растворах формиата.

5 Хотя формиат/гидрокарбонатный цикл фигурирует и в двух вышеупомянутых публикациях, но используемый катализатор не содержит ни NHC-карбена, ни фосфина, при разложении рН находится в кислой области, т.е. разлагается муравьиная кислота (также образуется  $\text{CO}_2$ ), и рН должен быть повышен, чтобы начался процесс восстановления; в отличие от системы согласно настоящему изобретению, где рН существенно не меняется.

10 *Nolan et al.* в патентном документе US6774274 описывают комплексы формулы  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{N})(\text{L})]\text{X}$ , которые были получены реакцией  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{py})_2]\text{PF}_6$  (где *cod* представляет собой 1,5-циклооктадиен, и *py* означает пиридин) и L или вместе с N и лигандами L. Также описано применение указанных катализаторов при гидрировании олефинов. Показано получение комплекса формулы  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{py})(\text{SiMes})]\text{PF}_6$  (где SiMes представляет собой 1,3-димезитил-4,5-дигидроимидазол-2-илиден или родственный N-гетероциклический карбен) и его  
15 основные характеристики. В указанном патентном документе N-гетероциклические карбены нуклеофильного типа упоминаются в качестве альтернативы фосфиновым лигандам, широко распространенным в гомогенном катализе, подчеркивая общий экспериментальный опыт, согласно которому использование N-гетероциклических  
20 карбеновых лигандов с более благоприятными стерическими и/или электронными характеристиками вместо фосфиновых лигандов позволяет достичь значительного повышения каталитической эффективности в случае олефинов. Патентный документ не описывает катализаторы, содержащие смесь карбеновых и фосфиновых лигандов NHC, а кроме того предлагает решение принципиально иной  
25 технической проблемы.

В своей публикации (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3966-3968), *Laurency et al.* представляют эффективную селективную систему, пригодную для выделения водорода из водного раствора муравьиной кислоты в присутствии водорастворимого, полученного *in situ* катализатора. Комплекс  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ ,  
30 где *tos*, означающий толуил-4-сульфонат, и  $\text{RuCl}_3$  использовались в качестве предшественников, а мета-трисульфированный трифенилфосфин (*mtpppts*) использовался в качестве лиганда. К раствору добавляли формиат натрия для активации катализатора.

В другой публикации (ChemCatChem 2013), *Laurency et al.* исследовали каталитическое разложение смеси  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$  в присутствии водорастворимого катализатора, содержащего ионы Ru, где лигандами, образующими комплекс, были катионные производные триарилфосфина, замещенные одним или больше  
5 триметиламмониевых групп. С наиболее перспективным прекурсором также были проведены эксперименты по оптимизации, в ходе которых, среди прочего, исследовалось влияние pH, температуры, концентрации катализатора и соотношения лиганд/Ru. Достигнутое в оптимальных условиях число каталитических циклов составило  $\text{TOF} = 1950 \text{ ч}^{-1}$ .

10 В перечисленных выше публикациях каталитическая система основана на рутении и содержит различные фосфиновые лиганды, но в качестве возможных лигандов не упоминаются NHC-карбены.

Патентный документ W02008047312 *Laurency et al.* относится к способу, с помощью которого водород и диоксид углерода могут быть получены в водной  
15 среде из муравьиной кислоты каталитическим методом без образования монооксида углерода. Катализируемый процесс протекает в широком диапазоне температур и при комнатной температуре ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). В патентном документе также упоминается иридий как переходный металл, комплексы которого могут быть пригодны в качестве катализаторов в исследуемых процессах, но соответствующие  
20 экспериментальные результаты не представлены. В предпочтительные варианты осуществления изобретения иридий не включен. Среди возможных лигандов катализаторов, представляющих собой комплексы переходных металлов, упоминаются фосфины, предпочтительно ароматические фосфины, в частности лиганды *mtpppts* и *mtppms*, а также карбены. Однако в этом документе не приводится  
25 конкретный пример последнего. В этом патентном документе не указано, что диоксид углерода или раствор  $\text{HCO}_3^-$ , образующийся при разложении, снова мог бы быть преобразован в раствор муравьиной кислоты или формиата.

Патентный документ US8133464 *Laurency et al.* также относится к разложению различных смесей муравьиной кислоты/формиата на водород и  
30 диоксид углерода. По сравнению с их предыдущим патентным документом (W02008047312) диапазон используемых катализаторов был расширен. Патентный документ описывает комплекс состава  $\text{M}(\text{L})_n$ , где M предпочтительно представляет собой Ru и Rh, но также может представлять собой Ir. Заявлено несколько вариантов L в качестве лиганда, где L может представлять собой сульфированный

фосфин, и/или карбен, и/или гидрофильную группу, и их комбинации. Однако этот патентный документ также не дает четкого спектра возможных карбенов в качестве лигандов.

5 Патент US10944119B2 описывает способ, который позволяет хранить и высвобождать водород. Хотя в документе упоминается бикарбонат-формиатный цикл применительно к хранению и выделению водорода, однако во время выделения водорода используемый катализатор на основе переходного металла (содержащий рутений комплекс) растворяют в органическом растворителе или смеси растворителей, а образующийся бикарбонат образуется в водной фазе, 10 отделенной от органического раствора, содержащего катализатор. В отношении гидрирования бикарбоната было описано, что эту стадию также можно облегчить с помощью той же каталитической системы, что и разложение формиата.

Китайский патентный документ CN105283436B описывает способ получения муравьиной кислоты из газообразного водорода и диоксида углерода в присутствии 15 катализатора. Этот способ осуществляют в кислой среде, содержащей полярный растворитель (например, воду или диметилсульфоксид (ДМСО)) и без добавления основания, карбоната, бикарбоната или формиата.

Патентный документ US 20150105571 A1 описывает способ превращения диоксида углерода или бикарбоната в производное муравьиной кислоты (например, 20 формиатную соль, формиатный эфир и формамид) с использованием каталитической системы, содержащей молекулярный водород и комплекс кобальта.

На основе современного уровня техники можно сделать вывод, что влияние  $\text{CO}_2$  на гидрирование бикарбоната с различными катализаторами может быть как повышающим, так и снижающим скорость, и степень этого влияния не может быть 25 определена на основе знаний предшествующего уровня техники. На основании результатов исследований и опыта, обобщенных выше, авторы настоящего изобретения полагают, что фактическим субстратом гидрирования  $\text{CO}_2$  является анион  $\text{HCO}_3^-$ . Его концентрация естественным образом увеличивается с давлением  $\text{CO}_2$ , но не линейно, как того требует закон Генри (даже в небольших диапазонах 30 давления).

### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Фиг. 1: Каталитический цикл, подходящий для хранения и выделения водорода, где гидрирование гидрокарбоната ( $\text{HCO}_3^-$ ) осуществляется в присутствии диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) в газовом пространстве.

5 Фиг. 2: Изменение pH при повышении давления  $\text{CO}_2$  в 0,1 М растворе  $\text{NaHCO}_3$  при 80°C.

10 Фиг. 3: Изменение числа каталитических циклов (далее – TON, от англ. TurnOver Number) в зависимости от приложенного давления  $\text{CO}_2$  с использованием катализатора  $[\text{Ir}(\text{emim})(\text{cod})(\text{mtppps})+\text{mtppts}$  в реакторе периодического действия общим объемом 100 мл.

Фиг. 4: Изменение числа каталитических циклов (TON) в зависимости от pH с использованием катализатора  $[\text{Ir}(\text{emim})(\text{cod})(\text{mtppps})+\text{mtppts}$  в реакторе периодического действия общим объемом 100 мл.

15 Фиг. 5: Изменение числа каталитических циклов (TON) в зависимости от приложенного давления  $\text{CO}_2$  с использованием катализатора  $[\text{Ir}(\text{emim})(\text{cod})(\text{mtppps}) + \text{mtppts}$  в реакторе периодического действия общим объемом 600 мл.

Фиг. 6: Изменение числа каталитических циклов (TON) в зависимости от pH с использованием катализатора  $[\text{Ir}(\text{emim})(\text{cod})(\text{mtppps})+\text{mtppts}$  в реакторе периодического действия общим объемом 600 мл.

20 Фиг. 7: Сравнение значений числа каталитических циклов (TON), полученных в Примерах 4-7.

### ЗАДАЧА, РЕШАЕМАЯ ИЗОБРЕТЕНИЕМ

25 Техническая проблема, решаемая с помощью изобретения, заключается в создании реакционной системы, подходящей для обратимого хранения газообразного водорода, которую можно применять в топливных элементах или другом устройстве, требующем  $\text{H}_2$ , которая позволяет производить газообразный водород ( $\text{H}_2$ ), свободный от побочных продуктов  $\text{CO}_x$ , путем расщепления формиатов в водной реакционной системе, а также гидрирования гидрокарбонатов, полученных в той же реакционной системе с использованием одного и того же  
30 катализатора таким образом, что активность катализатора на стадии гидрирования



гидрокарбонатов превышает активность катализаторов в ранее известном способе гидрирования гидрокарбонатов.

### ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Наше изобретение достигает упомянутых целей с помощью решения, основанного на неожиданном обнаружении того, что если гидрирование гидрокарбонатов проводить в водной реакционной системе с диоксидом углерода, присутствующим в газовом пространстве, активность катализатора согласно изобретению будет до шести раз выше – в зависимости от используемых условий (правильно выбранных давления и температуры) –, чем в случае гидрирования гидрокарбонатов в водной реакционной системе с чистым водородом.

### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ гидрирования гидрокарбоната ( $\text{HCO}_3^-$ ) в водной реакционной системе, где гидрокарбонат предпочтительно выбран из гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ), гидрокарбоната лития ( $\text{LiHCO}_3$ ), гидрокарбоната цезия ( $\text{CsHCO}_3$ ) и гидрокарбоната калия ( $\text{KHCO}_3$ ) и получения формиата, предпочтительно формиата, выбранного из группы формиата натрия ( $\text{HCOONa}$ ), формиата лития ( $\text{HCOOLi}$ ), формиата цезия ( $\text{HCOOCs}$ ) и формиата калия ( $\text{HCOOK}$ ),

причем способ включает приведение гидрокарбоната и катализатора в контакт друг с другом при повышенной температуре, предпочтительно от  $60^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , более предпочтительно при  $80^\circ\text{C}$ , при давлении от 1 бар до 1200 бар (от 0,1 МПа до 120 МПа), предпочтительно от 10 бар до 100 бар (от 0,1 МПа до 10 МПа);

где катализатором является катализатор общей формулы  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NHC})\text{P}_a] + n\text{P}_b$ , где в формуле

$\text{Ir}$  представляет собой иридий;

$\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен (от англ. 1,5-cyclooctadiene);

$\text{NHC}$  представляет собой N-гетероциклический карбен, предпочтительно 1-R-3-метилимидазол-2-илиден, где R представляет собой C1-C6 алкил или бензил;

n представляет собой целое число от 1 до 4; и

$P_a$  и  $P_b$  независимо представляют собой 1,3,5-триаза-7-фосфоадамтан (pta), моносulfированный трифенилфосфин (*mtppps*) или трисульфированный трифенилфосфин (*mtppts*);

5 при этом гидрирование гидрокарбоната осуществляют таким образом, что в газовом пространстве присутствует диоксид углерода.

2. Способ согласно аспекту 1, в котором используемый катализатор выбран из следующих:

- а) катализатор формулы  $[Ir(emim)(cod)(mtppps)] + mtppts$ , где  
 10 *emim* представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден,  
*cod* представляет собой 1,5-циклооктадиен,  
*mtppps* представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  
*mtppts* представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- б) катализатор формулы  $[Ir(bmim)(cod)(mtppps)] + mtppts$ , где  
 15 *bmim* представляет собой 1-бутил-3-метилимидазол-2-илиден,  
*cod* представляет собой 1,5-циклооктадиен,  
*mtppps* представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  
*mtppts* представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- в) катализатор формулы  $[Ir(hexmim)(cod)(mtppps)] + mtppts$ , где  
 20 *hexmim* представляет собой 1-гексил-3-метилимидазол-2-илиден,  
*cod* представляет собой 1,5-циклооктадиен,  
*mtppps* представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  
*mtppts* представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- д) катализатор формулы  $[Ir(2mim)(cod)(mtppps)] + mtppts$ , где  
 25 *2mim* представляет собой 1,3-диметилимидазол-2-илиден,  
*cod* представляет собой 1,5-циклооктадиен,  
*mtppps* представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  
*mtppts* представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- е) катализатор формулы  $[Ir(Bnmim)(cod)(mtppps)] + mtppts$ , где  
 30 *Bnmim* представляет собой 1-бензил-3-метилимидазол-2-илиден,  
*cod* представляет собой 1,5-циклооктадиен,  
*mtppps* представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  
*mtppts* представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;

- f) катализатор формулы  $[\text{Ir}(\text{emim})(\text{cod})(\text{mtppps})] + \text{pta}$ , где emim представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден, cod представляет собой 1,5-циклооктадиен, mtppps представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и pta представляет собой 1,3,5-триаза-7-фосфоадамantan; и
- g) катализатор формулы  $[\text{Ir}(\text{emim})(\text{cod})(\text{mtppps})] + \text{mtppps}$ , где emim представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден, cod представляет собой 1,5-циклооктадиен, mtppps представляет собой моносulfированный трифенилфосфин.

3. Способ разложения формиата, предпочтительно формиата, выбранного из формиата натрия ( $\text{HCOONa}$ ), формиата лития ( $\text{HCOOLi}$ ), формиата цезия ( $\text{HCOOCs}$ ) и формиата калия ( $\text{HCOOK}$ ), в водной реакционной системе и получения газообразного водорода ( $\text{H}_2$ ), свободного от побочных продуктов  $\text{CO}_x$ , и гидрирования в той же реакционной системе образующегося гидрокарбоната ( $\text{HCO}_3^-$ ), предпочтительно гидрокарбоната, выбранного из гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ), гидрокарбоната лития ( $\text{LiHCO}_3$ ), гидрокарбоната цезия ( $\text{CsHCO}_3$ ) и гидрокарбоната калия ( $\text{KHCO}_3$ ) в водной реакционной системе, с получением таким образом формиата, предпочтительно формиата, выбранного из формиата натрия ( $\text{HCOONa}$ ), формиата лития ( $\text{HCOOLi}$ ), формиата цезия ( $\text{HCOOCs}$ ) и формиата калия ( $\text{HCOOK}$ );

где реагенты и продукты реакции образуются в обратимом реакционном цикле за счет использования реакционной системы стадии разложения формиата и стадии гидрирования бикарбоната и выбора значений температуры, давления и pH в пределах указанных ниже диапазонов, и этот реакционный цикл повторяют необходимое количество раз;

где стадия разложения формиата включает приведение формиата в контакт с катализатором в водной реакционной системе при повышенной температуре, предпочтительно от  $60^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , предпочтительно при  $80^\circ\text{C}$ , предпочтительно при pH выше 8, предпочтительно при pH равном  $8,3 \pm 0,2$ , в атмосфере газа Ar;

где стадия гидрирования гидрокарбоната включает приведение гидрокарбоната и катализатора в контакт друг с другом при повышенной температуре, предпочтительно от  $60^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , более предпочтительно при  $80^\circ\text{C}$ ,

под давлением от 1 бар до 1200 бар (от 0,1 МПа до 120 МПа), предпочтительно от 10 до 100 бар (от 0,1 МПа до 10 МПа);

где катализатор представляет собой катализатор общей формулы  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NHC})\text{P}_a] + n\text{P}_b$ ,

5 где в формуле

$\text{Ir}$  обозначает иридий;

$\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен;

$\text{NHC}$  представляет собой N-гетероциклический карбен, предпочтительно 1-R-3-метилимидазол-2-илиден, где R представляет собой C1-C6 алкил или бензил;

10  $n$  представляет собой целое число от 1 до 4; и

$\text{P}_a$  и  $\text{P}_b$  независимо представляют собой 1,3,5-триаза-7-фосфоадамтан ( $\text{pta}$ ), моносulfированный трифенилфосфин ( $\text{mtrppms}$ ) или трисульфированный трифенилфосфин ( $\text{mtrppts}$ );

15 согласно которому гидрирование гидрокарбоната осуществляют таким образом, что в газовом пространстве присутствует диоксид углерода.

4. Способ согласно аспекту 3, в котором используемый катализатор выбран из следующих:

20 а) катализатор общей формулы  $[\text{Ir}(\text{emim})(\text{cod})(\text{mtrppms})] + \text{mtrppts}$ , где  $\text{emim}$  представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден,  $\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $\text{mtrppms}$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $\text{mtrppts}$  представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;

25 б) катализатор общей формулы  $[\text{Ir}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtrppms})] + \text{mtrppts}$ , где  $\text{bmim}$  представляет собой 1-бутил-3-метилимидазол-2-илиден,  $\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $\text{mtrppms}$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $\text{mtrppts}$  представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;

30 в) катализатор общей формулы  $[\text{Ir}(\text{hexmim})(\text{cod})(\text{mtrppms})] + \text{mtrppts}$ , где  $\text{hexmim}$  представляет собой 1-гексил-3-метилимидазол-2-илиден,  $\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,

*mtrppms* представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и *mtrppts* представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;

- 5 d) катализатор общей формулы  $[Ir(2mim)(cod)(mtrppms)] + mtrppts$ , где 2mim представляет собой 1,3-диметилимидазол-2-илиден, cod представляет собой 1,5-циклооктадиен, *mtrppms* представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и *mtrppts* представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- 10 e) катализатор общей формулы  $[Ir(Bnmim)(cod)(mtrppms)] + mtrppts$ , где Bnmim представляет собой 1-бензил-3-метилимидазол-2-илиден, cod представляет собой 1,5-циклооктадиен, *mtrppms* представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и *mtrppts* представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- 15 f) катализатор общей формулы  $[Ir(emim)(cod)(mtrppms)] + pta$ , где emim представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден, cod представляет собой 1,5-циклооктадиен, *mtrppms* представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и pta представляет собой 1,3,5-триаза-7-фосфоадамantan; и
- 20 g) катализатор общей формулы  $[Ir(emim)(cod)(mtrppms)] + mtrppms$ , где emim представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден, cod представляет собой 1,5-циклооктадиен, *mtrppms* представляет собой моносulfированный трифенилфосфин.

5. Применение способа согласно аспекту 3 для системы хранения водорода.

25 6. Система хранения водорода согласно аспекту 4, которая представляет собой водородную батарею.

7. Применение системы хранения водорода согласно аспекту 5 или 6 для хранения водорода, необходимого для работы топливного элемента или другого устройства, требующего  $H_2$ , и при необходимости, для его высвобождения по мере надобности.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В процессе своей работы авторы настоящего изобретения разработали способ гидрирования гидрокарбоната ( $\text{HCO}_3^-$ ) в водной реакционной системе в присутствии катализатора; где способ включает приведение указанных гидрокарбоната, водорода и катализатора в контакт друг с другом таким образом, чтобы диоксид углерода присутствовал в газовом пространстве, таким образом образуется формиат ( $\text{HCOO}^-$ ).

В ходе своей работы авторы изобретения пришли к обнаружению неожиданного факта: если гидрирование гидрокарбоната в водной реакционной системе проводить таким образом, что в газовом пространстве присутствует диоксид углерода, то активность катализатора согласно изобретению будет до шести раз выше – в зависимости от приложенного давления и температуры –, чем в случае гидрирования гидрокарбоната в водной реакционной системе с чистым водородом.

На основании изложенного выше, первый аспект настоящего изобретения заключается в обеспечении способа гидрирования гидрокарбоната ( $\text{HCO}_3^-$ ), предпочтительно гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ), гидрокарбоната лития ( $\text{LiHCO}_3$ ), гидрокарбоната цезия ( $\text{CsHCO}_3$ ) или гидрокарбоната калия ( $\text{KHCO}_3$ ) в водной реакционной системе в присутствии диоксида углерода в газовом пространстве, и получения формиата, предпочтительно формиата натрия ( $\text{HCOONa}$ ), формиата лития ( $\text{HCOOLi}$ ), формиата цезия ( $\text{HCOOCs}$ ) или формиата калия ( $\text{HCOOK}$ ), где гидрокарбонат и катализатор приводят в контакт друг с другом при повышенной температуре, предпочтительно от  $60^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , более предпочтительно при  $80^\circ\text{C}$ , при давлении от 1 бар до 1200 бар (от 0,1 МПа до 120 МПа), предпочтительно от 10 бар до 100 бар (от 0,1 МПа до 10 МПа).

В одном варианте осуществления изобретения количество  $\text{CO}_2$ , присутствующего в газовом пространстве во время контакта между гидрокарбонатом и катализатором, составляет:  $p(\text{CO}_2) > 0$  бар (более 0 МПа) и  $p(\text{CO}_2) \leq 50$  бар (не более 5 МПа).

Катализатор представляет собой катализатор общей формулы  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NHC})\text{P}_a] + n\text{P}_b$ , который подходит для разложения формиатов в водной реакционной системе и получения газообразного водорода ( $\text{H}_2$ ), свободного от побочных продуктов  $\text{CO}_x$ , или для гидрирования гидрокарбонатов ( $\text{HCO}_3^-$ ), где в

формуле Iг представляет собой иридий, cod представляет собой 1,5-циклооктадиен и NHC представляет собой N-гетероциклический карбен, предпочтительно 1-R-3-метилимидазол-2-илиден, где R представляет собой C1-C6 алкил или бензил, P<sub>a</sub> и P<sub>b</sub> независимо друг от друга представляют собой 1,3,5-тиаза-7-фосфоадамantan (pta), моносульфированный трифенилфосфин (*mtppms*) или трисульфированный трифенилфосфин (*mtpppts*), и n представляет собой целое число от 1 до 4.

Если каталитическое гидрирование бикарбоната в формиат согласно изобретению и каталитическое разложение формиата в бикарбонат объединить таким образом, что указанные стадии осуществляют в одной и той же реакционной системе, в водной среде, в присутствии водорастворимого катализатора, т.е. реагенты и продукты реакции образуются в обратимом реакционном цикле, тогда может быть создана система хранения водорода.

На основании вышеизложенного, еще одним аспектом настоящего изобретения является создание способа разложения формиата, предпочтительно формиата натрия (HCOONa), формиата лития (HCOOLi), формиата цезия (HCOOCs) или формиата калия (HCOOK) в водной реакционной системе и получения газообразного водорода (H<sub>2</sub>), свободного от побочных продуктов CO<sub>x</sub>, и гидрирования гидрокарбоната (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), предпочтительно гидрокарбоната натрия (NaHCO<sub>3</sub>), гидрокарбоната лития (LiHCO<sub>3</sub>), гидрокарбоната цезия (CsHCO<sub>3</sub>) или гидрокарбоната калия (KHCO<sub>3</sub>), полученного в той же реакционной системе, в водной реакционной системе в присутствии диоксида углерода в газовом пространстве с получением формиата, предпочтительно формиата натрия (HCOONa), формиата лития (HCOOLi), формиата цезия (HCOOCs) или формиата калия (HCOOK), где используется реакционная система способа разложения формиата и гидрирования гидрокарбоната согласно изобретению, и путем выбора условий реакции, таких как температура, давление и pH, в диапазонах, указанных ниже, причем реагенты и продукты реакции образуются в обратимом реакционном цикле, и этот реакционный цикл повторяют необходимое количество раз.

В указанном способе стадию разложения формиата осуществляют путем приведения формиата, предпочтительно формиата натрия (HCOONa), формиата лития (HCOOLi), формиата цезия (HCOOCs) или формиата калия (HCOOK) в контакт с катализатором в водной реакционной системе при повышенной температуре, предпочтительно от 60°C до 100°C, предпочтительно при 80°C,

предпочтительно при рН выше 8, предпочтительно при рН равном  $8,3 \pm 0,2$ , в атмосфере газа аргон (Ar).

5 Дополнительным аспектом настоящего изобретения является система хранения водорода, которая включает компоненты изобретения, описанные выше в настоящем описании. Система хранения водорода согласно изобретению предпочтительно представляет собой аккумулятор водорода.

10 Другим аспектом изобретения является применение системы хранения водорода согласно изобретению для хранения водорода, необходимого для работы топливного элемента (или другого устройства, требующего  $H_2$ ), и, где это требуется, для его высвобождения по мере надобности.

Далее изобретение для лучшего понимания иллюстрируется примерами, которые, однако, не предполагается интерпретировать как ограничивающие изобретение.

#### ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

##### 15 Пример 1

##### Исследование изменения рН раствора $NaHCO_3$ в зависимости от давления $CO_2$ .

20 Авторы исследовали изменение рН в 0,1 М растворе  $NaHCO_3$  при температуре  $80^\circ C$  в зависимости от приложенного давления  $CO_2$  (Xiaolu Li, Cheng Peng, John P. Crawshaw, Geoffrey C. Maitland, J.P. Martin Trusler, Fluid Phase Equilibria, 2018, 458, 253 -263).

25 Изменение рН в зависимости от давления  $CO_2$  можно увидеть на Фиг. 2, из которой ясно видно, что рН раствора смещается в кислую сторону по мере увеличения давления  $CO_2$ , однако это изменение не является линейным – даже небольшое количество диоксида углерода вызывает значительную степень подкисления. Можно сделать вывод, что при использовании самого высокого давления  $CO_2$  (50 бар), которое использовали авторы, рН практически снижается с 8,2 до 5,7.



Пример 2Исследование влияния CO<sub>2</sub> на активность катализатораIr(emim)(cod)(mtppps) + mtppts

Общая формула испытуемого катализатора: Ir(emim)(cod)(mtppps) + mtppts,  
 5 где emim представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден, cod представляет собой 1,5-циклооктадиен, mtppps представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и mtppts представляет собой трисульфированный трифенилфосфин.

Реакционная смесь: в термостатируемом реакторе периодического действия  
 10 объемом 100,0 мл (Series 5500 HP Compact Reactor объемом 100 мл производства Parr Instruments):

- объем раствора 20,0 мл,
- 80°C,
- [Ir] = 0,0005 моль/дм<sup>3</sup>,
- 15 – [mtppps] = [Ir],
- [mtppts] = 0,001 моль/дм<sup>3</sup>,
- [HCO<sub>3</sub>Na] = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>,
- p(H<sub>2</sub>) = 50 бар,
- p(CO<sub>2</sub>) изменяется в диапазоне от 0 до 50 бар,
- 20 – время реакции – 1 час.

Таким образом, авторы обнаружили, что при изменении давления CO<sub>2</sub> от 0 до 50 бар (при используемых условиях реакции), достигнутое значение ТОН увеличивается со 121 до 213, что означает почти двукратное увеличение скорости реакции. Концентрация формиата в растворе, полученном после времени реакции, составляющего 1 час, без использования CO<sub>2</sub>, составляет [HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 60,5 мМ, а в атмосфере CO<sub>2</sub> при давлении 50 бар [HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>]<sub>50</sub> = 106,5 мМ. При этом в атмосфере CO<sub>2</sub> с давлением 50 бар образовалось 2,13 ммоль HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, что всего на 6,5% больше первоначально измеренного количества бикарбоната (2 ммоль). Полученные результаты измерений представлены на Фиг. 3.

30 По данным Фиг. 3 авторы определили изменение числа каталитических циклов в зависимости от рН, используя данные Фиг. 2, представленные в Примере 1

(изменение pH с увеличением давления CO<sub>2</sub>). Полученные результаты показаны на Фиг. 4.

### Пример 3

#### Исследование влияния CO<sub>2</sub> на активность катализатора

5 [Ir(emim)(cod)(mtppts)] + mtppts

Реакционная смесь: в термостатируемом реакторе периодического действия объемом 600,0 мл (Series 5500 HP Compact Reactor объемом 600 мл производства Parr Instruments):

- объем раствора 200,0 мл,
- 10 – 80°C,
- [Ir] = 0,00005 моль/дм<sup>3</sup>,
- [mtppts] = [Ir],
- [mtppts] = 0,0001 моль/дм<sup>3</sup>,
- [HCO<sub>3</sub>Na] = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>
- 15 – p(H<sub>2</sub>) = 50 бар,
- p(CO<sub>2</sub>) изменяется в диапазоне от 0 до 50 бар,
- время реакции – 1 час.

Таким образом, авторы обнаружили, что при изменении давления CO<sub>2</sub> от 0 до 50 бар (при используемых условиях реакции) достигнутое значение TON увеличивается с 260 до 576, что означает более чем двукратное увеличение скорости. Концентрация формиата в растворе, полученном после времени реакции, составляющего 1, час без использования CO<sub>2</sub>, составляет [HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 13,0 мМ, а в атмосфере CO<sub>2</sub> при давлении 50 бар [HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>]<sub>50</sub> = 28,8 мМ. Другими словами, полученная концентрация формиата не приближается к измеренной концентрации бикарбоната (100,0 мМ), в любом случае максимальная степень конверсии (превращения) бикарбоната составляет 28,8%. Полученные результаты измерений представлены на Фиг. 5.

По данным Фиг. 5 авторы определили изменение числа каталитических циклов в зависимости от pH, используя данные Фиг. 2, упомянутые в примере 1 30 (изменение pH с увеличением давления CO<sub>2</sub>). Полученные результаты показаны на Фиг. 6.

Пример 4Исследование влияния CO<sub>2</sub> на активность катализатора[Ir(bmim)(cod)(mtppps)] + mtppts

Общая формула испытуемого катализатора: [[Ir(bmim)(cod)(mtppps)] + mtppts,  
 5 где bmim представляет собой 1-бутил-3-метилимидазол-2-илиден, cod представляет собой 1,5-циклооктадиен, mtppps представляет собой моносulfированный трифенилфосфин. и mtppts представляет собой трисульфированный трифенилфосфин.

Реакционная смесь: в термостатируемом реакторе периодического действия  
 10 объемом 100,0 и 600,0 мл (Series 5500 HP Compact Reactor на 100 и 600 мл производства Parr Instruments):

- объем раствора 20,0 и 200,0 мл,
- 80°C,
- [Ir] = 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> и 0,00005 моль/дм<sup>3</sup>,
- 15 – [mtppps] = [Ir],
- [mtppts] = 0,001 моль/дм<sup>3</sup> и 0,0001 моль/дм<sup>3</sup>,
- [HCO<sub>3</sub>Na] = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>
- p(H<sub>2</sub>) = 50 бар,
- p(CO<sub>2</sub>) = 0 или 50 бар,
- 20 – время реакции – 1 час.

Таблица 1Полученные значения числа каталитических циклов (TON)

| TON            | 50 бар H <sub>2</sub> | 50 бар H <sub>2</sub> + 50 бар CO <sub>2</sub> |
|----------------|-----------------------|--|
| Реактор 100 мл | 144                   | 212  |
| Реактор 600 мл | 368                   | 808  |

Таким образом, авторы обнаружили, что при изменении давления CO<sub>2</sub> от 0 до  
 25 50 бар (при используемых условиях реакции) достигаемое значение TON увеличивается со 144 до 212 и с 368 до 808, что и в этом случае также обусловлено влиянием CO<sub>2</sub> и означает значительное увеличение скорости реакции.

Пример 5Исследование влияния CO<sub>2</sub> на активность катализатора[Ir(hexmim)(cod)(mtppps)] + mtppts

Общая формула испытуемого катализатора: [Ir(hexmim)(cod)(mtppps)] +  
 5 mtppts, где hexmim представляет собой 1-гексил-3-метилимидазол-2-илиден, cod  
 представляет собой 1,5-циклооктадиен, mtppps представляет собой  
 моносulfированный трифенилфосфин и mtppts представляет собой  
 трисульфированный трифенилфосфин.

Реакционная смесь: в термостатируемом реакторе периодического действия  
 10 на 100,0 и 600,0 мл (Series 5500 HP Compact Reactor на 100 и 600 мл производства  
 Parr Instruments):

- объем раствора 20,0 и 200,0 мл,
- 80°C,
- [Ir] = 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> и 0,00005 моль/дм<sup>3</sup>,
- 15 – [mtppps] = [Ir],
- [mtppts] = 0,001 моль/дм<sup>3</sup> и 0,0001 моль/дм<sup>3</sup>,
- [HCO<sub>3</sub>Na] = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>
- p(H<sub>2</sub>) = 50 бар,
- p(CO<sub>2</sub>) = 0 или 50 бар,
- 20 – время реакции – 1 час.

Таблица 2Полученные значения числа каталитических циклов (TON)

| TON            | 50 бар H <sub>2</sub> | 50 бар H <sub>2</sub> + 50 бар CO <sub>2</sub> |
|----------------|-----------------------|--|
| Реактор 100 мл | 134                   | 204  |
| Реактор 600 мл | 285                   | 522  |

Таким образом, авторы обнаружили, что при изменении давления CO<sub>2</sub> от 0 до  
 25 50 бар (при используемых условиях реакции) достигаемое значение TON  
 увеличивается со 134 до 204 и с 285 до 522, что в данном случае также  
 обусловлено влиянием CO<sub>2</sub> и означает значительное увеличение скорости реакции.

Пример 6Исследование влияния CO<sub>2</sub> на активность катализатора[Ir(2mim)(cod)(mtppps)] + mtppts

Общая формула испытуемого катализатора: [Ir(2mim)(cod)(mtppps)] + mtppts,  
 5 где 2mim представляет собой 1,3-диметилимидазол-2-илиден, cod представляет собой 1,5-циклооктадиен, mtppps представляет собой моносulfированный трифенилфосфин, mtppts представляет собой трисульфированный трифенилфосфин.

Реакционная смесь: в термостатируемом реакторе периодического действия  
 10 объемом 100,0 и 600,0 мл (Series 5500 HP Compact Reactor объемом 100 и 600 мл производства Parr Instruments):

- объем раствора 20,0 и 200,0 мл,
- 80°C,
- [Ir] = 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> и 0,00005 моль/дм<sup>3</sup>,
- 15 – [mtppps] = [Ir],
- [mtppts] = 0,001 моль/дм<sup>3</sup> и 0,0001 моль/дм<sup>3</sup>,
- [HCO<sub>3</sub>Na] = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>
- p(H<sub>2</sub>) = 50 бар,
- p(CO<sub>2</sub>) = 0 или 50 бар,
- 20 – время реакции = 1 час.

Таблица 3Полученные значения числа каталитических циклов (TON)

| TON            | 50 бар H <sub>2</sub> | 50 бар H <sub>2</sub> + 50 бар CO <sub>2</sub> |
|----------------|-----------------------|--|
| Реактор 100 мл | 158                   | 256  |
| Реактор 600 мл | 228                   | 786  |

Таким образом, авторы обнаружили, что при изменении давления CO<sub>2</sub> от 0 до  
 25 50 бар (при используемых условиях реакции) достигнутое значение TON увеличивается со 158 до 256 и с 228 до 786, что в данном случае также обусловлено влиянием CO<sub>2</sub> и означает значительное увеличение скорости реакции.

Пример 7Исследование влияния CO<sub>2</sub> на активность катализатора[Ir(Bnmim)(cod)(mtppts)] + mtppts

Общая формула испытуемого катализатора: [Ir(Bnmim)(cod)(mtppts)] +  
 5 mtppts, где Bnmim представляет собой 1-бензил-3-метилимидазол-2-илиден, cod  
 представляет собой 1,5-циклооктадиен, mtppts представляет собой  
 моносульфированный трифенилфосфин и mtppts представляет собой  
 трисульфированный трифенилфосфин.

Реакционная смесь: в термостатируемом реакторе периодического действия  
 10 объемом 100,0 и 600,0 мл (Series 5500 HP Compact Reactor объемом 100 и 600 мл  
 производства Parr Instruments):

- объем раствора 20,0 и 200,0 мл,
- 80°C,
- [Ir] = 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> и 0,00005 моль/дм<sup>3</sup>,
- 15 – [mtppts] = [Ir],
- [mtppts] = 0,001 моль/дм<sup>3</sup> и 0,0001 моль/дм<sup>3</sup>,
- [HCO<sub>3</sub>Na] = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>
- p(H<sub>2</sub>) = 50 бар,
- p(CO<sub>2</sub>) = 0 или 50 бар,
- 20 – время реакции – 1 час.

Таблица 4Полученные значения числа каталитических циклов (TON)

| TON            | 50 бар H <sub>2</sub> | 50 бар H <sub>2</sub> + 50 бар CO <sub>2</sub> |
|----------------|-----------------------|--|
| Реактор 100 мл | 121                   | 262  |
| Реактор 600 мл | 361                   | 1119   |

Таким образом, авторы обнаружили, что при изменении давления CO<sub>2</sub> от 0 до  
 25 50 бар (при используемых условиях реакции) достигнутое значение TON  
 увеличивается со 121 до 262 и с 361 до 1119, что и в этом случае также  
 обусловлено влиянием CO<sub>2</sub> и означает значительное увеличение скорости реакции.

Пример 8Исследование влияния CO<sub>2</sub> на активность катализатора[Ir(emim)(cod)(mtppps)] + pta

Общая формула испытуемого катализатора: [Ir(emim)(cod)(mtppps)] + pta, где  
 5 emim представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден, cod представляет собой 1,5-циклооктадиен, mtppps представляет собой моносulфированный трифенилфосфин и pta представляет собой 1,3,5-триаза-7-фосфоадамтан.

Реакционная смесь: в термостатируемом реакторе периодического действия  
 10 объемом 100,0 и 600,0 мл (Series 5500 HP Compact Reactor на 100 и 600 мл производства Parr Instruments):

- объем раствора 20,0 и 200,0 мл,
- 80°C,
- [Ir] = 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> и 0,00005 моль/дм<sup>3</sup>,
- [mtppps] = [Ir],
- 15 – [pta] = 0,001 моль/дм<sup>3</sup> и 0,0001 моль/дм<sup>3</sup>,
- [HCO<sub>3</sub>Na] = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>
- p(H<sub>2</sub>) = 50 бар,
- p(CO<sub>2</sub>) = 0 или 50 бар,
- время реакции – 1 час.

20

Таблица 5Полученные значения числа каталитических циклов (TON)

| TON            | 50 бар H <sub>2</sub> | 50 бар H <sub>2</sub> + 50 бар CO <sub>2</sub> |
|----------------|-----------------------|--|
| Реактор 100 мл | 67                    | 108  |
| Реактор 600 мл | 260                   | 1084   |

Таким образом, авторы обнаружили, что при изменении давления CO<sub>2</sub> от 0 до  
 50 бар (при используемых условиях реакции) достигаемое значение TON  
 25 увеличивается с 67 до 108 и с 260 до 1084, что в данном случае также обусловлено влиянием CO<sub>2</sub> и означает значительное увеличение скорости реакции.

Пример 9Исследование влияния CO<sub>2</sub> на активность катализатора[Ir(emim)(cod)(mtppps)] + mtppps

Общая формула испытуемого катализатора: [Ir(emim)(cod)(mtppps)] + mtppps,  
 5 где emim представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден, cod представляет собой 1,5-циклооктадиен, mtppps представляет собой моносulfированный трифенилфосфин.

Реакционная смесь: в термостатируемом реакторе периодического действия на 100,0 и 600,0 мл (Series 5500 HP Compact Reactor на 100 и 600 мл производства  
 10 Parr Instruments):

- объем раствора 20,0 и 200,0 мл,
- 80°C,
- [Ir] = 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> и 0,00005 моль/дм<sup>3</sup>,
- [mtppps] = 0,0015 моль/дм<sup>3</sup> и 0,00015 моль/дм<sup>3</sup>,
- 15 – [HCO<sub>3</sub>Na] = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>
- p(H<sub>2</sub>) = 50 бар,
- p(CO<sub>2</sub>) = 0 или 50 бар,
- время реакции – 1 час.

Таблица 6

20 Полученные значения числа каталитических циклов (TON)

| TON            | 50 бар H <sub>2</sub> | 50 бар H <sub>2</sub> + 50 бар CO <sub>2</sub> |
|----------------|-----------------------|--|
| Реактор 100 мл | 263                   | 320  |
| Реактор 600 мл | 325                   | 2050   |

Таким образом, авторы обнаружили, что при изменении давления CO<sub>2</sub> от 0 до 50 бар (при используемых условиях реакции) достигаемое значение TON увеличивается с 263 до 320 и с 325 до 2050, что в данном случае также  
 25 обусловлено влиянием CO<sub>2</sub> и означает значительное увеличение скорости.

На Фиг. 7 приведено визуальное представление результатов, представленных в Примерах 4-9. Результаты наглядно доказывают, что в случае изменения как карбенового лиганда, так и фосфинового лиганда может быть



доказано, что в присутствии  $\text{CO}_2$  (при данных условиях) скорость гидрирования бикарбоната возрастает в несколько раз (от 2 до 6 раз).

### ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

Способ гидрирования гидрокарбоната, являющийся объектом настоящего изобретения, дает возможность обеспечить возобновляемый источник энергии, основой которого является способ каталитического разложения формиата в водной реакционной системе и получения газообразного водорода, свободного от побочных продуктов  $\text{CO}_x$ , и каталитического гидрирования гидрокарбоната, полученного в той же реакционной системе, в водной реакционной системе в присутствии диоксида углерода в газовом пространстве и, таким образом, для получения соответствующего формиата.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ гидрирования гидрокарбоната ( $\text{HCO}_3^-$ ) в водной реакционной системе, где гидрокарбонат предпочтительно выбран из гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ), гидрокарбоната лития ( $\text{LiHCO}_3$ ), гидрокарбоната цезия ( $\text{CsHCO}_3$ ) и гидрокарбоната калия ( $\text{KHCO}_3$ ) и получения формиата, предпочтительно формиата, выбранного из группы формиата натрия ( $\text{HCOONa}$ ), формиата лития ( $\text{HCOOLi}$ ), формиата цезия ( $\text{HCOOCs}$ ) и формиата калия ( $\text{HCOOK}$ ),

причем способ включает приведение гидрокарбоната и катализатора в контакт друг с другом при повышенной температуре, предпочтительно от  $60^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , более предпочтительно при  $80^\circ\text{C}$ , при давлении от 1 бар до 1200 бар (от 0,1 МПа до 120 МПа), предпочтительно от 10 бар до 100 бар (от 0,1 МПа до 10 МПа);

где катализатором является катализатор общей формулы  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NHC})\text{P}_a] + n\text{P}_b$ , где в формуле

$\text{Ir}$  представляет собой иридий;

$\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен;

$\text{NHC}$  представляет собой N-гетероциклический карбен, предпочтительно 1-R-3-метилимидазол-2-илиден, где R представляет собой C1-C6 алкил или бензил;

$n$  представляет собой целое число от 1 до 4; и

$\text{P}_a$  и  $\text{P}_b$  независимо представляют собой 1,3,5-триаза-7-фосфоадамтан ( $\text{pta}$ ), моносulfированный трифенилфосфин ( $\text{mtppms}$ ) или трисульфированный трифенилфосфин ( $\text{mtppts}$ );

отличающийся тем, что гидрирование гидрокарбоната осуществляют таким образом, что в газовом пространстве присутствует диоксид углерода.

2. Способ по пункту 1, отличающийся тем, что используемый катализатор выбран из следующих:

а) катализатор формулы  $[\text{Ir}(\text{emim})(\text{cod})(\text{mtppms}) + \text{mtppts}$ , где  $\text{emim}$  представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден,  $\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $\text{mtppms}$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $\text{mtppts}$  представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;

- 5 b) катализатор формулы  $[\text{Ir}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtrppms})] + \text{mtrppts}$ , где  $\text{bmim}$  представляет собой 1-бутил-3-метилимидазол-2-илиден,  $\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $\text{mtrppms}$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $\text{mtrppts}$  представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- 10 c) катализатор формулы  $[\text{Ir}(\text{hexmim})(\text{cod})(\text{mtrppms})] + \text{mtrppts}$ , где  $\text{hexmim}$  представляет собой 1-гексил-3-метилимидазол-2-илиден,  $\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $\text{mtrppms}$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $\text{mtrppts}$  представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- 15 d) катализатор формулы  $[\text{Ir}(\text{2mim})(\text{cod})(\text{mtrppms})] + \text{mtrppts}$ , где  $\text{2mim}$  представляет собой 1,3-диметилимидазол-2-илиден,  $\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $\text{mtrppms}$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $\text{mtrppts}$  представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- 20 e) катализатор формулы  $[\text{Ir}(\text{Bnmim})(\text{cod})(\text{mtrppms})] + \text{mtrppts}$ , где  $\text{Bnmim}$  представляет собой 1-бензил-3-метилимидазол-2-илиден,  $\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $\text{mtrppms}$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $\text{mtrppts}$  представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- 25 f) катализатор формулы  $[\text{Ir}(\text{emim})(\text{cod})(\text{mtrppms})] + \text{pta}$ , где  $\text{emim}$  представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден,  $\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $\text{mtrppms}$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $\text{pta}$  представляет собой 1,3,5-триаза-7-фосфоадамтан; и
- 30 g) катализатор формулы  $[\text{Ir}(\text{emim})(\text{cod})(\text{mtrppms})] + \text{mtrppms}$ , где  $\text{emim}$  представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден,  $\text{cod}$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $\text{mtrppms}$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин.
3. Способ разложения формиата, предпочтительно формиата, выбранного из формиата натрия ( $\text{HCOONa}$ ), формиата лития ( $\text{HCOOLi}$ ), формиата цезия ( $\text{HCOOCs}$ ) и формиата калия ( $\text{HCOOK}$ ), в водной реакционной системе и получения газообразного водорода ( $\text{H}_2$ ), свободного от побочных продуктов  $\text{CO}_x$ , и

гидрирования в той же реакционной системе образующегося гидрокарбоната ( $\text{HCO}_3^-$ ), предпочтительно гидрокарбоната, выбранного из гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ), гидрокарбоната лития ( $\text{LiHCO}_3$ ), гидрокарбоната цезия ( $\text{CsHCO}_3$ ) и гидрокарбоната калия ( $\text{KHCO}_3$ ) в водной реакционной системе, с получением таким  
 5 образом формиата, предпочтительно формиата, выбранного из формиата натрия ( $\text{HCOONa}$ ), формиата лития ( $\text{HCOOLi}$ ), формиата цезия ( $\text{HCOOCs}$ ) и формиата калия ( $\text{HCOOK}$ );

где реагенты и продукты реакции образуются в обратимом реакционном цикле за счет использования реакционной системы стадии разложения формиата и  
 10 стадии гидрирования бикарбоната и выбора значений температуры, давления и pH в пределах указанных ниже диапазонов, и этот реакционный цикл повторяют необходимое количество раз;

где стадия разложения формиата включает приведение формиата в контакт с катализатором в водной реакционной системе при повышенной температуре,  
 15 предпочтительно от  $60^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , предпочтительно при  $80^\circ\text{C}$ , предпочтительно при pH выше 8, предпочтительно при pH равном  $8,3 \pm 0,2$ , в атмосфере газа Ar;

где стадия гидрирования гидрокарбоната включает приведение гидрокарбоната и катализатора в контакт друг с другом при повышенной температуре, предпочтительно от  $60^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , более предпочтительно при  $80^\circ\text{C}$ ,  
 20 под давлением от 1 бар до 1200 бар (от 0,1 МПа до 120 МПа), предпочтительно от 10 до 100 бар (от 0,1 МПа до 10 МПа);

где катализатор представляет собой катализатор общей формулы  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NHC})\text{P}_a] + n\text{P}_b$ ,

где в формуле

25 Ir обозначает иридий;

cod представляет собой 1,5-циклооктадиен;

NHC представляет собой N-гетероциклический карбен, предпочтительно 1-R-3-метилимидазол-2-илиден, где R представляет собой C1-C6 алкил или бензил;

n представляет собой целое число от 1 до 4; и

$P_a$  и  $P_b$  независимо представляют собой 1,3,5-триаза-7-фосфоадамтан (pta), моносulfированный трифенилфосфин ( $mtppps$ ) или трисульфированный трифенилфосфин ( $mtppts$ );

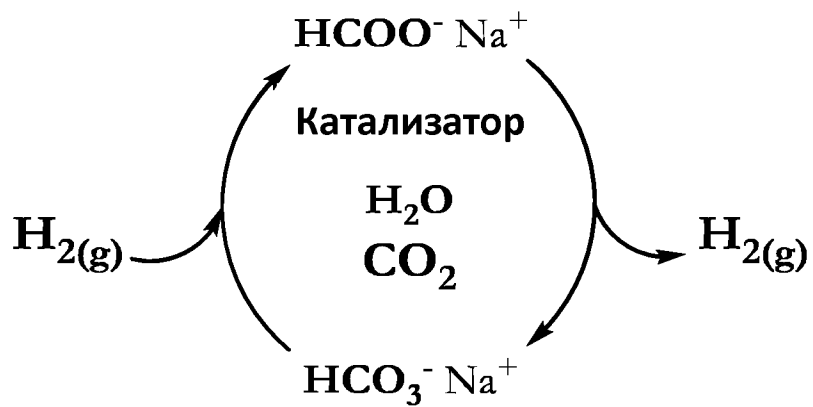
5 отличающийся тем, что гидрирование гидрокарбоната осуществляют таким образом, что в газовом пространстве присутствует диоксид углерода.

4. Способ по пункту 3, отличающийся тем, что используемый катализатор выбран из следующих:

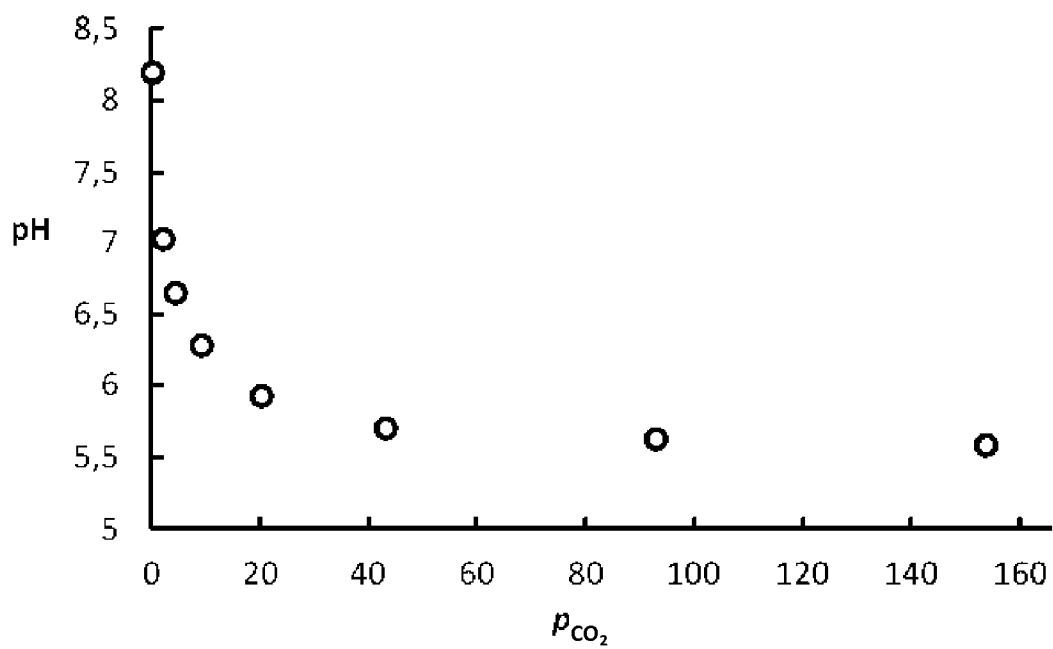
- а) катализатор общей формулы  $[Ir(emim)(cod)(mtppps)] + mtppts$ , где  $emim$  представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден,  $cod$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $mtppps$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $mtppts$  представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- 10
- б) катализатор общей формулы  $[Ir(bmim)(cod)(mtppps)] + mtppts$ , где  $bmim$  представляет собой 1-бутил-3-метилимидазол-2-илиден,  $cod$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $mtppps$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $mtppts$  представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- 15
- в) катализатор общей формулы  $[Ir(hexmim)(cod)(mtppps)] + mtppts$ , где  $hexmim$  представляет собой 1-гексил-3-метилимидазол-2-илиден,  $cod$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $mtppps$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $mtppts$  представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- 20
- г) катализатор общей формулы  $[Ir(2mim)(cod)(mtppps)] + mtppts$ , где  $2mim$  представляет собой 1,3-диметилимидазол-2-илиден,  $cod$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $mtppps$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $mtppts$  представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- 25
- е) катализатор общей формулы  $[Ir(Bnmim)(cod)(mtppps)] + mtppts$ , где  $Bnmim$  представляет собой 1-бензил-3-метилимидазол-2-илиден,  $cod$  представляет собой 1,5-циклооктадиен,  $mtppps$  представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и  $mtppts$  представляет собой трисульфированный трифенилфосфин;
- 30

- f) катализатор общей формулы  $[Ir(emim)(cod)(mtrpms)] + pta$ , где *emim* представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден, *cod* представляет собой 1,5-циклооктадиен, *mtrpms* представляет собой моносulfированный трифенилфосфин и *pta* представляет собой 1,3,5-триаза-7-фосфоадамantan; и
- g) катализатор общей формулы  $[Ir(emim)(cod)(mtrpms)] + mtrpms$ , где *emim* представляет собой 1-этил-3-метилимидазол-2-илиден, *cod* представляет собой 1,5-циклооктадиен, *mtrpms* представляет собой моносulfированный трифенилфосфин.
5. Применение способа по пункту 3 для системы хранения водорода.
6. Система хранения водорода по пункту 4, которая представляет собой водородную батарею.
7. Применение системы хранения водорода по пункту 5 или 6 для хранения водорода, необходимого для работы топливного элемента или другого устройства, требующего  $H_2$ , и при необходимости, для его высвобождения по мере надобности.

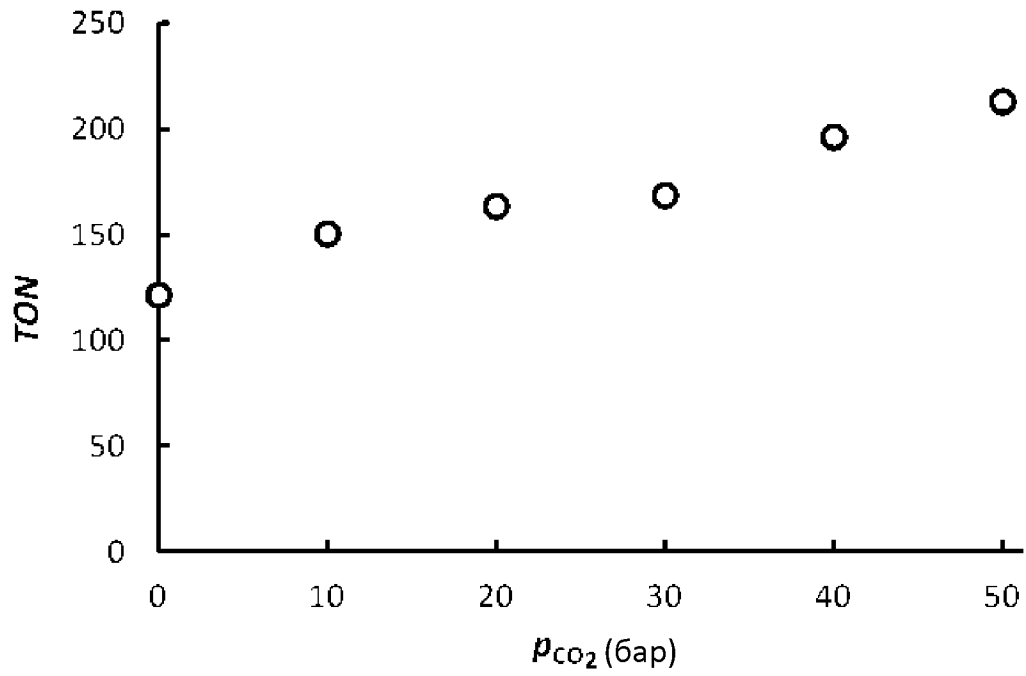
1



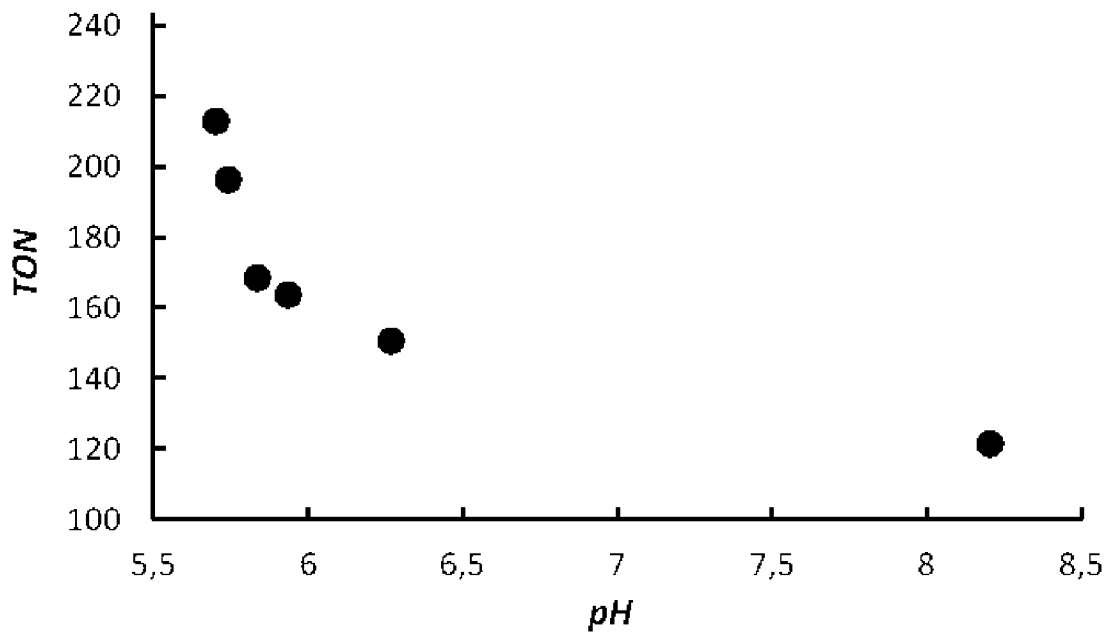
Фиг. 1



Фиг. 2

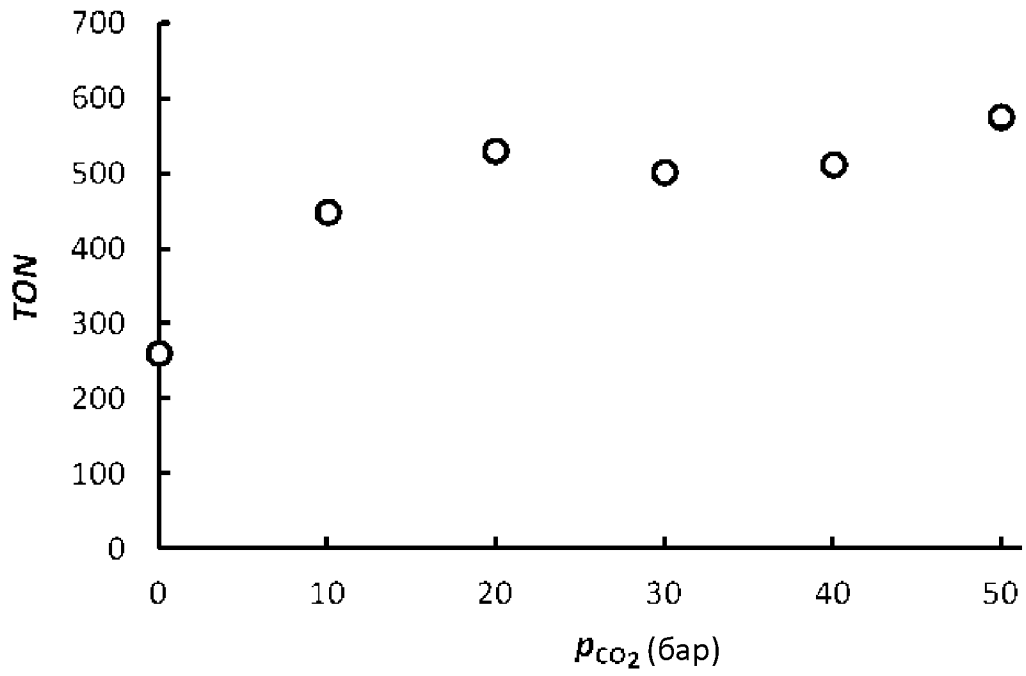


Фиг. 3

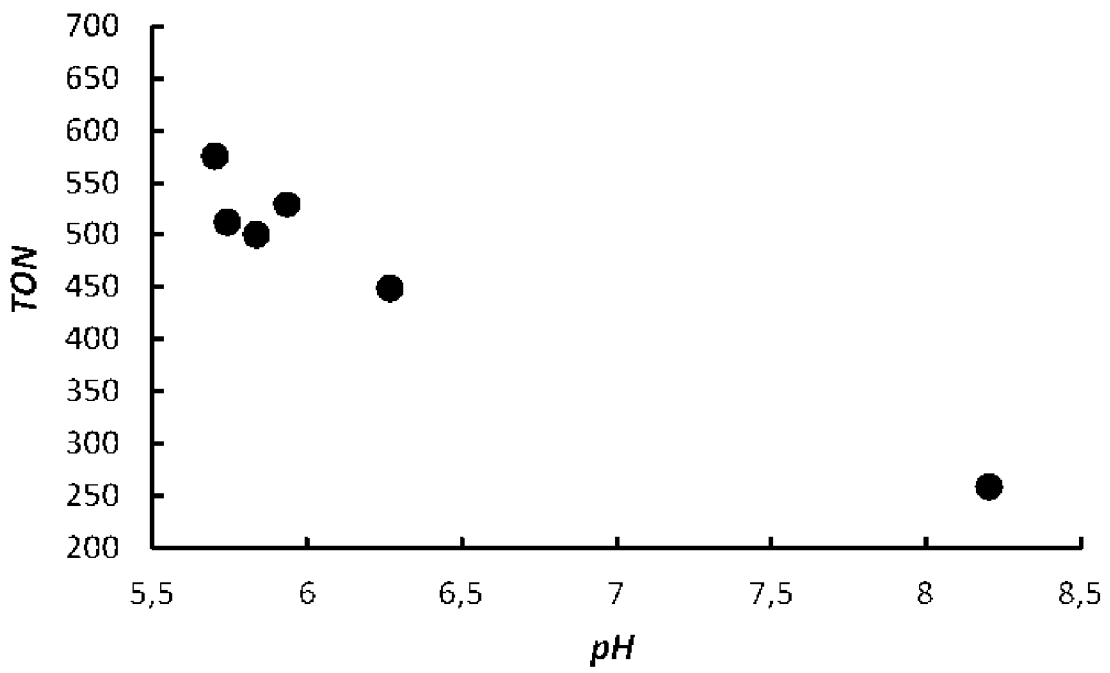


Фиг. 4

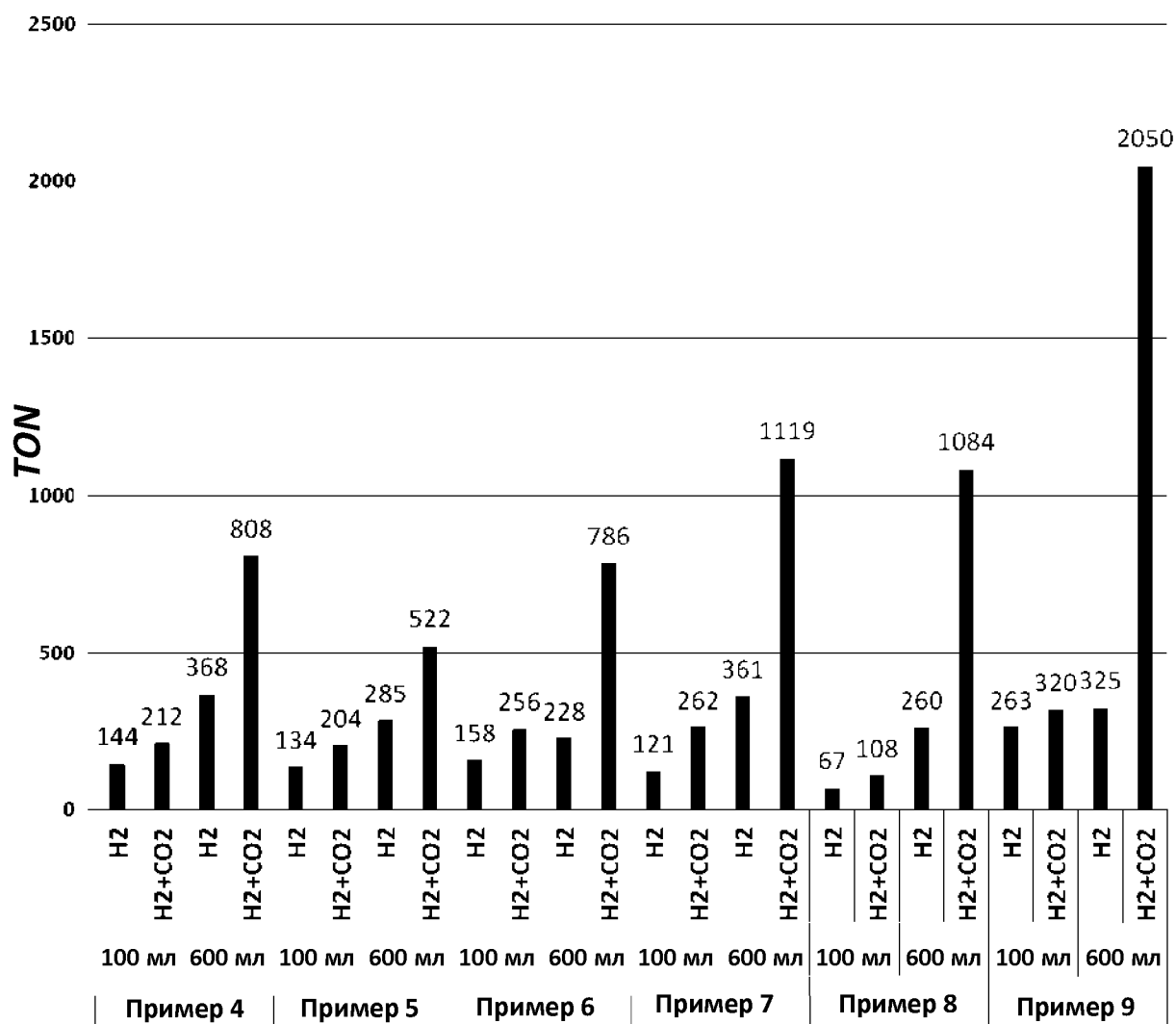




Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7