

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Hatékony kémiai hidrogéntárolás Ir(I)-NHC-foszfín
komplex katalizátorral áramlásos reaktorban**

Dr. Némethné Kovács Henrietta

Témavezető: Dr. Horváth Henrietta



DEBRECENI EGYETEM

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2024.

Rövidítések magyarázata

bmim:	1-butil-3-metilimidazol-2-ilidén
bpy:	2,2'-bipiridin
cod:	1,5-ciklooktadién
Cp*:	pentametilciklopentadienil
emim:	1-etil-4-metilimidazol-2-ilidén
HPLC:	nagy teljesítményű folyadékkromatográfia
GC:	gázkromatográfia
IMes:	1,3-bisz-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-ilidén
L1:	2,2'-bi-2-imidazolin
mtppts-Na₃:	meta-triszulfonált-trifenilfoszfin nátrium sója
mtpms-Na:	meta-monoszulfonált-trifenilfoszfin nátrium sója
NHC:	N-heterociklusos karbén
NMR:	mágneses magrezonancia spektroszkópia
OTf:	metil-trifluormetánszulfonát
PCy₃:	triciklohexilfoszfin
ppy:	polipirrol
pta:	1,3,5-triaza-7-foszfadamantán
py:	piridin
TH₂BPM:	4,4',6,6'-tetrahidroxi-2,2'-bipirimidin
TOF:	óránkénti katalitikus ciklusszám (turnover frequency) (átalakult szubsztrátum)/(katalizátor×idő) [h ⁻¹]
TON:	katalitikus ciklusszám (turnover number) (átalakult szubsztrátum)/(katalizátor)

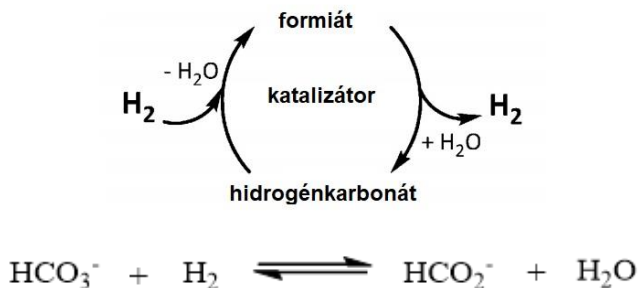
I. Bevezetés és célkitűzések

A világ népességének növekedése és a fejlődő országok természetes törekvése a magasabb gazdasági és életszínvonal elérésére mind okai az energiaigény töretlen növekedésének, melynek a kielégítése a 21. század egyik legfontosabb technológiai kihívása, oly módon, hogy a környezetkárosítás mértéke a lehető legalacsonyabb legyen.

A fosszilis üzemanyagok (szén, földgáz, kőolaj) számtalan jó tulajdonsággal rendelkeznek, azonban korlátozott mennyiségük és egyenetlen földrajzi eloszlásuk sok országban az úgynevezett importfüggőség növekedéséhez vezet. Nagy problémát jelentenek az égésük során légkörbe jutó szén-dioxid és egyéb szennyező anyagok is. Ezeknek az igényeknek talán egyetlen energiahordozó felel meg: a hidrogén. A hidrogén kiváló tüzelőanyag: kiemelkedő égéshője és fűtőértéke miatt, valamint égése mindössze energiát és tiszta vizet szolgáltat reakciótermékként. Vegyületeiben szinte korlátlanul rendelkezésre áll a Földön.

A kémiai hidrogéntárolás a hidrogén vegyületekbe történő katalitikus beépítése és annak katalitikus eltávolítása. Egyszerűbbé teszi a módszert, ha mindkét folyamatot ugyanazon katalizátor képes elvégezni, a hőmérséklet és/vagy nyomás változtatásával: ezt nevezhetjük hidrogén akkumulátornak. A kémiai hidrogéntárolás egyik nagymértékben fejlődő és tanulmányozott módja a hangyasavban és belőle származtatható sókban történő tárolás. Ígéretes erre a célra a hangyasavból származtatható formiát

sók vizes oldatában végrehajtott dehidrogénezés, majd a keletkezett bikarbonát ion hidrogénezése a kiindulási formiáttá (1. ábra).



1. ábra: A formiát alapú hidrogéntároló körfolyamat

A Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén működő Homogén Katalízis Kutatócsoport évek óta foglalkozik a bikarbonát-formiát alapú kémiai hidrogéntárolás gyakorlati megvalósításával. A kutatócsoport munkájába bekapcsolódva célul tűztem ki N-heterociklusos karbént, valamint vízőldható trifenilfoszfint tartalmazó Ir(I)-komplexek, név szerint az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps})]$ és $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ által katalizált vizes fázisú hidrogénezési, hidrogénfejlesztési reakciók, valamint hidrogéntároló körfolyamat tanulmányozását. További terveim között szerepelt, hogy a $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ -t kereskedelmi forgalomban kapható anioncserélő gyantákra rögzítem, és ebben a formában alkalmazom katalizátorként a H_2 -tárolás körfolyamatában.

II. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps})]$ (1) és $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (2) komplexek előállítását az irodalmi recept szerint végeztem, a megfelelő intermediér komplexek előállításával és feldolgozásával. A komplexeket Schlenk technika segítségével, a levegő teljes kizárásával, argon atmoszféra alatt szintetizáltam és tisztítottam meg. A termék tisztaságát ^1H , ^{13}C és ^{31}P NMR módszerrel ellenőriztem.

A hidrogénezési reakciókat részben nyomásálló üvegreaktorban (batch technika), részben pedig hidrogénező mikroreaktorban (áramlásos technika) hajtottam végre. Az áramlásos reakciók végrehajtásához az H-Cube[®] folyamatos áramlású hidrogénező mikroreaktort alkalmaztam. A reakció egy katalizátorcsőben (ún. CatCart[®]) játszódik le. A homogén katalitikus reakciókat egy üres, inert katalizátorcső alkalmazásával tanulmányoztuk, ebben az esetben a katalizátor a szubsztrátum oldatában van feloldva. Heterogén katalitikus reakciók esetén a rögzített katalizátort katalizátorcsövekbe betöltöttük, két végét membránréteggel zártuk le, és így helyeztük a reaktorba.

A cézium-formiát vizes fázisú dehidrogénezése során a fejlődő hidrogéngáz mennyiségét gázvolumetriás módszerrel követtem, ezekhez a mérésekhez a gázbürettát összekapcsoltuk az H-Cube[®] hidrogénező reaktoral.

A vizes fázisú minták analízisét AGILENT 1220 INFINITY típusú HPLC készülékkel végeztem, az elválasztáshoz Supelcogel 610H kolonnát alkalmaztam. A $\text{C}\equiv\text{C}$ többszörös kötést tartalmazó szerves vegyületek

analízisét AGILENT 7890A gázkromatográf, OPTIMA-1 típusú kolonna alkalmazásával végeztem. Benzilidénaceton esetén az elemzést HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II típusú gázkromatográf készülékkel végeztem.

Az 1-ből kilépő ciklooktadién molekulát Dr. Kiss Attila segítségével, Skyray 6800 típusú GC-MS készüléken azonosítottuk (Debreceni Egyetem, Szerves Kémiai Tanszék).

A 2 komplex heterogenizálását számos alapvázú és részecskeméretű anioncserélő gyantán elvégeztem. A méréseket spektrofotometriásan, inert mérésre alkalmas küvetában, argon atmoszféra alatt végeztem, Shimadzu UV-1700 típusú spektrofotométer alkalmazásával. Az előállított heterogén katalizátorok stabilitását savas-lúgos közegű leoldási kísérletekkel teszteltem. Ehhez a katalizátort 0,1 M NaOH, illetve 0,1 M HCl oldatban, DITABIS MHR 13 típusú hűtő-fűtő rázógépből 1 órán keresztül kevertettem.

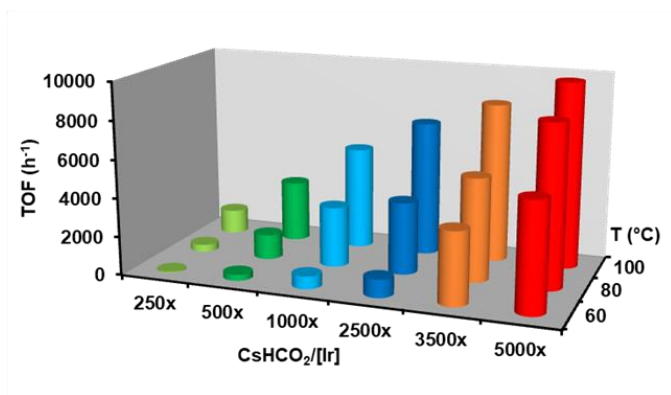
A rögzített katalizátorok szerkezetét IR és RAMAN spektroszkópiás módszerekkel tanulmányoztuk, valamint a felszínükről optikai mikroszkópos felvételek készültek. A RAMAN és optikai mikroszkópos méréseket Dr. Csarnovics István (Debreceni Egyetem, Kísérleti Fizikai Tanszék) és Dr. Szabó István (Debreceni Egyetem, Szilárdtest Fizikai Tanszék) végezte.

Az infravörös spektrumokat PerkinElmer, Spectrum Two FT-IR Spektrométerrel vettem fel ATR módban.

III. Új tudományos eredmények

1. Sikeresen végrehajtottam a formiát-hidrogénkarbonát hidrogéntároló körfolyamatot áramlásos reaktorban homogén fázisú Ir(I)-komplex segítségével.

Doktori munkám során célom volt a formiát-hidrogénkarbonát körfolyamat mindkét oldalának vizsgálata, és a teljes ciklus megvalósítása áramlásos körülmények között. Elsőként a cézium-formiát dehidrogénezési reakcióját tanulmányoztam, különféle hőmérséklet, áramlási sebesség paraméterek, és szubsztrátfeleslegek alkalmazása mellett (2. ábra).



2. ábra: Cézium-formiát vizes oldatbeli dehidrogénezésének hőmérséklet- és szubsztrátfelesleg függése áramlásos reaktorban.

[1] = ■ 0,025; ■ 0,05; ■ 0,1; ■ 0,25; ■ 0,35; ■ 0,5 mM;

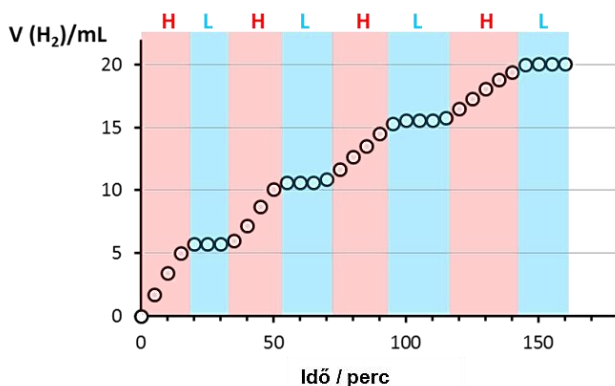
[mtppts] = ■ 0,05; ■ 0,1; ■ 0,2; ■ 0,5; ■ 0,7; ■ 1,0 mM;

[CsHCO₂] = 0,1 M; V(H₂O) = 50 mL.

A reakciók légköri nyomáson játszódtak le. Az **1** komplex 2 ekvivalens mtppts-Na₃jelenlétében hatékony katalizátora a dehidrogénezési reakciónak

áramlásos reaktorban. 100°C-os hőmérsékleten, 5000-szeres felesleg esetén a 10.000-et is eléri az óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) értéke.

A reaktort gázbürettához csatlakoztattam, és a cézium-formiát oldatát a reaktoron való áthaladás után folyamatosan visszavezettem a kiindulási oldatot tartalmazó termosztált tárolóedénybe, a reakció során fejlődő hidrogént pedig a bürettában fogtam fel, így követve a reakció időbeli lefolyását.



3. ábra. Hidrogén fejlődése váltakozó magas (100°C, **H**) és alacsony (25°C, **L**) hőmérséklet tartományban, hőmérséklet által vezérelt cézium-formiát dehidrogénezésben.

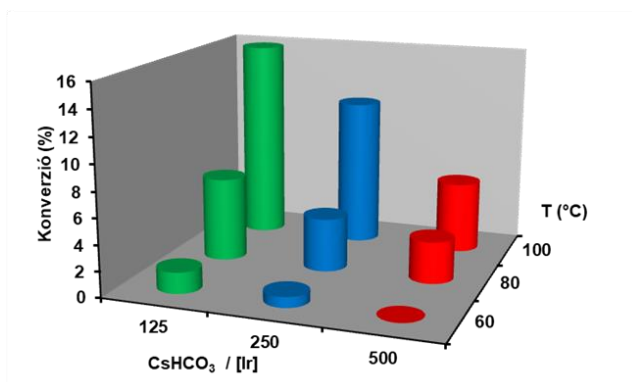
$[\text{CsHCO}_2] = 0,081 \text{ M}$; $[1] = 0,1 \text{ mM}$; $[\text{mtppts-Na}_3]/[\text{Ir}] = 2$; $V(\text{H}_2\text{O}) = 25 \text{ mL}$;

$v = 2,0 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (**H**) vagy $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (**L**).

Azt találtam, hogy a reakció gyorsan lejár szódik a 100°C-os reaktorban, azonban a hidrogén fejlődése azonnal leállt, amint a reaktort 25°C-re hűtöttem; a belépő hideg reakcióelegy elegendő ahhoz, hogy lehűtse a reaktort néhány másodperc alatt (3. ábra). Ezáltal a reaktor

hőmérsékletének változtatása 100 és 25°C között lehetővé tette gázfázisú hidrogén fejlesztésének igény szerinti elindítását és megállítását.

Vizsgáltam a hidrogéntároló katalitikus ciklus másik oldalát is, a cézium-hidrogénkarbonát hidrogénezését. A formiát dehidrogénezéshez hasonlóan tanulmányoztam különféle paraméterek; a hőmérséklet, az áramlási sebesség és szubsztrát felesleg hatását a reakcióra (4. ábra).



4. ábra: Cézium-hidrogénkarbonát hidrogénezésének hőmérsékletfüggése.

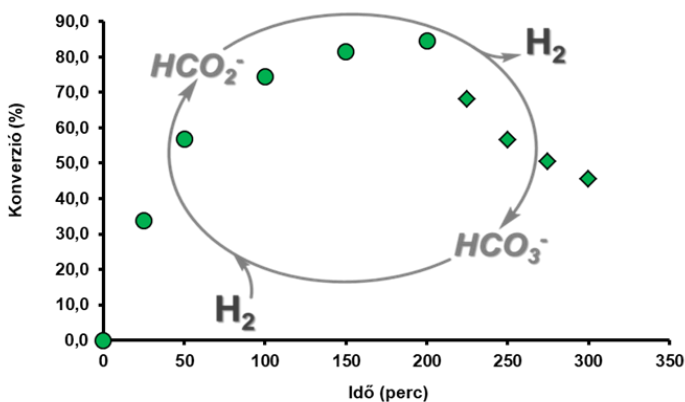
[1] = ■ 0,4; ■ 0,1; ■ 0,067 mM;

[mtpts] = ■ 0,8; ■ 0,2; ■ 0,134 mM;

$[\text{CsHCO}_3] = 0,05 \text{ M}$, $p(\text{H}_2) = 90 \text{ bar}$; $V(\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ mL}$.

A vártak megfelelően a hőmérséklet növelése kedvez a reakciónak, bár a hidrogénezési reakció lényegesen lassabban játszódott le, mint a légköri nyomáson lejátszódó dehidrogénezés.

A két reakció külön tanulmányozása után kísérletet tettem a hidrogéntároló körfolyamat egy mérésen belüli végrehajtására és vizsgálatára.



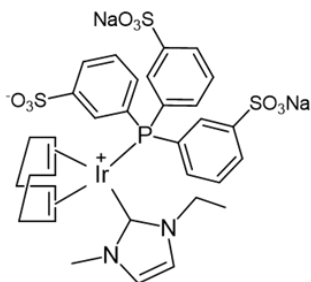
5. ábra: Hidrogénkarbonát hidrogénezése formiáttá, majd a képződött formiát dehidrogénezése hidrogénkarbonáttá, áramlásos körülmények között, nyílt rendszerben.

$[CsHCO_3]/[1] = 75$; $[mtpts-Na_3]/[1] = 2$; $V(H_2O) = 25$ mL; $P(H_2) = 90$ bar (0-200 min) vagy 1 bar (200-300 min), $T = 100$ °C; $v = 1,0$ mL $\times$ min $^{-1}$.

Az 5. ábrán látható az általam nyílt rendszerben, áramlásos reaktorban sikeresen kivitelezett kísérlet, ahol a reakcióelegyet folyamatosan keringtettem a felfűtött hidrogénező reaktorban. A feltüntetett körülmények mellett a hidrogénkarbonát fokozatosan formiáttá hidrogéneződött, a konverzió elérte a 85%-ot 3 és fél óra alatt. Ezen a ponton a hidrogén nyomását 90 bar-ról 1 bar-ra csökkentettem, és az oldatot tovább keringtettem a rendszerben. A nyomás csökkentése a formiát dehidrogénezését eredményezte, közel 50%-os konverzióval 100 perc alatt.

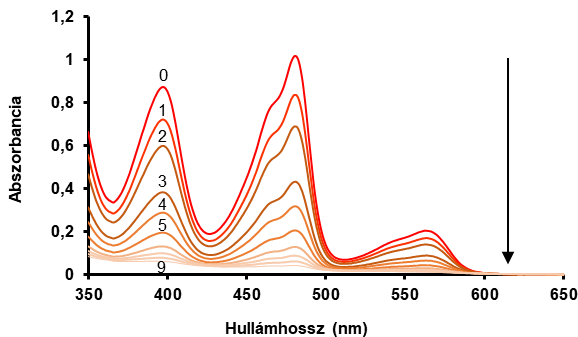
2. Rögzítettem a $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ komplex katalizátort kereskedelmi forgalomban kapható ioncserélő típusú hordozókon.

Egy ionos töltéssel rendelkező fémkomplex rögzítésének egyik lehetősége a szilárd ioncserélővel való reakciója. Doktori munkám során a $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ komplexet (6. ábra) hatféle, kereskedelmi forgalomban kapható, változatos szerkezetű ioncserélő hordozókon rögzítettem. A szerkezetben adódó különbségek miatt több tulajdonságukban is eltérnek a hordozók egymástól: változatos a részecskeméretük, bázicitásuk, ioncserekapacitásuk, melyek mind hozzájárulnak a képződő heterogén katalizátor viselkedéséhez.



6. ábra: $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (2)

Mind a hat kiválasztott ioncserélő alkalmas volt az irídium-komplex rögzítésére, azonban jelentős különbség volt közöttük a rögzítési folyamat időtartamában, valamint a képződő katalizátor stabilitásában savas és lúgos körülmények között. A 7. ábra mutatja be az abszorbancia fokozatos időbeli csökkenését 2 oldatának Lewatit MonoPlus MP 500 típusú hordozóval való kölcsönhatásában.



7. ábra. 2 komplex Lewatit MonoPlus MP 500 hordozón való rögzítésének spektrofotometriás tanulmányozása.

$m(2) = 1,5$ mg, $m(\text{hordozó}) = 50$ mg, $V(0,01 \text{ M HCl}) = 1$ mL, $t_{\text{total}} = 32$ min, $T = \text{RT}$.

Spektrumok: 0. – komplex; 1.- komplex + hordozó, azonnal összeöntés után; 2-9. – 4 percenként.

Az ioncserélők jellemzése és a rögzítési, valamint leoldási kísérletek adatai az 1. táblázatban láthatóak. A cellulóz és dextransz alapvázú anioncserélőkön gyorsan rögzült a komplex, de a képződő heterogénizált katalizátorok nem mutattak jó stabilitást a leoldási vizsgálatok során. A szintetikus polimer alapvázú hordozók, különösen a keresztkötéses polisztirol mátrixszal rendelkezők, kevésbé készségesen, de sikeresen rögzítették a komplexet. Közülük a makroporózus szerkezetű Lewatit MonoPlus MP 500 ioncserélőn rögzített katalizátor kiemelkedő stabilitást mutatott savas és bázikus körülmények alatt.

1. táblázat: **2** komplex anioncserélőkön való heterogenizálásának, és a savas-bázikus közegű leoldódásának spektrofotometriás vizsgálata.

Hordozó szerkezete	Név	Rögzítés	Leoldódás (%)	
		Időtartam (perc)	0,1 M H ₃ PO ₄	0,1 M Na ₃ PO ₄
Cellulóz	DEAE-Cellulose	4	36	45
Dextrán	Molselect DEAE-25	4	15	27
Polimetakrilát	Relisorb QA405/EB	8	16	23
PS/DVB	DIAION HPA25	12	4	8
PS/DVB	Amberlite IRA-900	20	5	4
PS/DVB	Lewatit MonoPlus MP 500	32	1	4

Rögzítés: $m(\mathbf{2}) = 5$ mg, $m(\text{hordozó}) = 50$ mg, $V(\text{H}_2\text{O}) = 2$ ml, $T = \text{RT}$.

Leoldás: $m(\mathbf{2} \times \text{hordozó}) = 30$ mg, $V(\text{oldat}) = 2,5$ ml, $t = 1$ óra, $T = \text{RT}$.

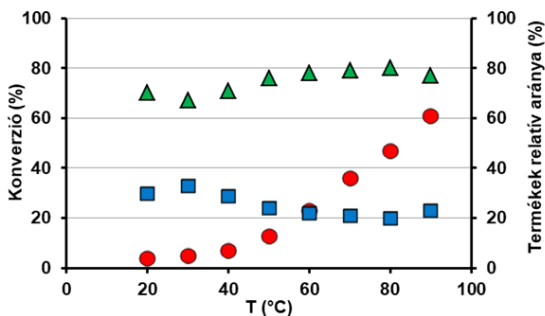
A piros színű **2** kötődése a Lewatit MonoPlus MP 500 hordozóhoz piros színű gyöngyöket eredményezett, ami lassan sárgára színeződött hidrogén atmoszféra alatt. Ugyanez a színváltozás volt megfigyelhető a szilárd **2** és 1 bar hidrogén reakciójában is, melyet infravörös spektroszkópiás módszerrel tanulmányoztam. Az IR spektrumokban a 2249 cm^{-1} hullámszámnál található csúcs abszorbanciájának növekedését figyeltem meg, ami az Ir-H terminális hidrid komplexek egyik karakterisztikus rezgése.

A sárga hidridkomplex képződése a hidrogénezés következménye lehet, mely során az 1,5-ciklooktán ligandum disszociál a koordinációs szférából. Ezt a feltételezést megerősíti a reakcióelegy GC-MS analízise homogén és heterogén fázisú hidrogénezés után: az elegy kromatogramjában megjelenik a hidrogénezett termék, a ciklooktán.

3. Demonstráltam a rögzített $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ komplex hidrogénező aktivitását és stabilitását szerves telítetlen vegyületek hidrogénezésében, áramlásos reaktorban.

Metanolban oldott fenilacetilén, difenilacetilén és 1-hexin hidrogénezését heterogenizált $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátor jelenlétében, H-Cube[®] mikrofluidikai hidrogénező reaktorban vizsgáltam.

Fenilacetilén metanolban történő hidrogénezési reakciói azt mutatták, hogy a heterogenizált komplex kifejezetten hatékony katalizátora a reakciónak. Figyelemre méltó, hogy a hidrogénezési reakció még 20°C-on is végbement, 4%-os konverzióval. A konverzió értéke a növekvő hőmérséklettel arányosan emelkedett, 61%-os konverziót eredményezve 90°C-on (8. ábra).

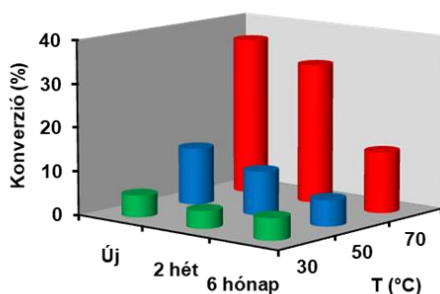


8. ábra. Fenilacetilén (●) hidrogénezésének hőmérséklet függése, és a képződő sztirol (▲) és etilbenzol (■) aránya, heterogén $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 által katalizált áramlásos reakciókban.

[fenilacetilén] = 0,05 M, m = ($2 \times$ Lewatit MonoPlus MP500) = 200 mg, $p(\text{H}_2)$ = 20 bar, T = 20-90°C, v = 1,0 ml/min, oldószer = metanol.

Ez kiemelkedő eredménynek mondható, mert az áramlásos reaktor sajátosságai miatt a szubsztrátoldat kevesebb, mint egy percet tölt a rögzített katalizátoron.

A rögzített katalizátor újrahasznosíthatóságának tanulmányozása céljából végrehajtottam ugyanezen reakciót két hét rendszeres használat után, majd végül hat hónappal a legelső használat után (9. ábra). A katalizátor kitűnő stabilitását bizonyítja, hogy 2 hét múltán megtartotta katalitikus aktivitásának jelentős részét, és még hat hónappal később is alkalmas volt hidrogénezési reakció végrehajtására.



9. ábra: Fenilacetilén katalitikus hidrogénezése új $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátorral, 2 hét és 6 hónap után, áramlásos reaktorban.

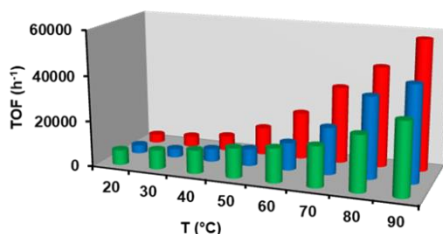
[fenilacetilén] = 0,05M, $m((2) \times \text{Lewatit MonoPlus MP500}) = 200\text{mg}$,

$p(\text{H}_2) = 20 \text{ bar}$, $v = 1,0 \text{ ml/min}$, oldószer = metanol.

A heterogén $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátor jelentős stabilitása hidrogénezési reakciókörülmények között egy előnyös tulajdonság, összehasonlítva az oldott fázisú analógjaival.

A rögzített irídium katalizátor sikeresen katalizálta difenilacetilén hidrogénezését is. A konverziók kisebbek voltak, mint a fenilacetilén reakciók esetében, ez egy általános jelenség a láncközi alkineknel a láncevégi alkinekhez viszonyítva. Teljesen telített terméket, difeniletánt nem lehetett kimutatni a végső termékelegekben, csak a részlegesen telített izomerek, a *cisz*- és *transz*-stilbén voltak jelen. Megvalósítható volt 90%-os szelektivitás a *cisz*-stilbén képződésére 20 bar hidrogén nyomás alatt és 90°C-os hőmérsékleten, a kis mennyiségű *transz*-stilbén kiküszöbölésére alkalmas paramétereket még nem sikerült azonosítani.

Alifás telítetlen modellvegyület, 1-hexin hidrogénezését is tanulmányoztam heterogénizált $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátorral. Alacsony hőmérsékleteken az 1-hexén és a hexán közel egyforma mértékben képződik. A növekvő hőmérséklet azonban kedvez az 1-hexén képződésének.



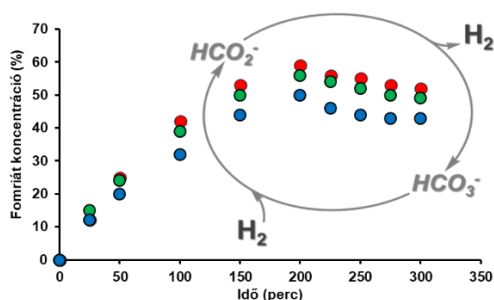
10. ábra: TOF értékek $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 által katalizált difenilacetilén (■), 1-hexin (■) és fenilacetilén (■) hidrogénezési reakciókra H-Cube[®] áramlásos reaktorban.

[szubsztrát] = 0,05 M, m($2 \times$ Lewatit MonoPlus MP500) = 200 mg, $p(\text{H}_2)$ = 20 bar,
 T = 20 – 90 °C, v = 1,0 ml/min.

A heterogenizált katalizátorok kiváló stabilitása kárpótol a kismértékű aktivitáscsökkenésért a homogén fázisú reakciókhoz viszonyítva. A heterogén fázisú hidrogénezési reakciókra számolt TOF értékek szintén figyelemre méltóak voltak, az 57330 h^{-1} értéket is elérték fenilacetilén esetében 90°C -os hőmérsékleten (10. ábra).

4. Végrehajtottam a formiát-hidrogénkarbonát hidrogéntároló ciklust heterogenizált $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ komplex katalizátorral, áramlásos reaktorban.

Sikeres volt a korábban már ismertetett formiát-hidrogénkarbonát átalakuláson alapuló hidrogéntároló kivitelezése a rögzített komplexszel, áramlásos reaktorban (11. ábra). Ugyanazon katalizátorgyöngyökkel állás és tárolás után három ciklust is végre lehetett hajtani, kismértékű aktivitáscsökkenéssel.



11. ábra. Formiát-hidrogénkarbonát hidrogéntároló körfolyamat rögzített $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 alkalmazásával áramlásos reaktorban, első nap (●) második nap (●) és harmadik nap (●).

[szubsztrát] = $0,1 \text{ M}$, $m(2 \times \text{Lewatit MonoPlus MP500}) = 180 \text{ mg}$, [kat] / [szubsztrát] =

$1:20$, $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ vagy 50 bar , $T = 80^\circ\text{C}$, $v = 1 \text{ ml/min}$, oldószer = víz.

IV. Az eredmények hasznosíthatóságának lehetőségei

A dolgozatomban bemutatott kutatás a homogén, illetve heterogén katalízis, és katalitikus hidrogéntárolás témaköréhez kapcsolódó alapkutatás. Munkám során vízben oldott cézium-formiátból hidrogénfejlesztést valósítottam meg nyitott rendszerben, és a hidrogénképződés sebessége kiválóan szabályozható volt mindössze a hőmérséklet változtatásával. Ennek a lehetőségnek nagy jelentősége lehet mozgó berendezéseknél (például egy járműnél), ahol a hidrogén ellátásnak dinamikusán igazodnia kell a betáplálási igényekhez.

Továbbá egy gyakorlatban is működő, szervesetlen alapú hidrogéntároló és hidrogénfejlesztő rendszert demonstráltam, mely innovatív jellege és laboratóriumi eredményessége miatt ipari érdeklődést is kiválthat.

Egy ideális katalizátor mellett, hogy újrahasznosítható és tartós, alkalmas szelektív hidrogénezés végrehajtására. A rögzített Ir(I)-komplex kiváló stabilitással rendelkezik, több hónapos tárolás után is; és kedvezett a részlegesen telítetlen termékek képződésének. Ez iparilag előnyös és kívánatos tulajdonság, számos ipari folyamat alapanyaga félig telített termék (sztirol, 1-hexén).

V. Tudományos közlemények

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

Angol nyelvű közlemények nemzetközi folyóiratban:

Henrietta Horváth, Gábor Papp, Henrietta Kovács, Ágnes Kathó, Ferenc Joó: **Ir(I)-NHC- phosphine complex-catalyzed hydrogen generation and storage in aqueous formate/bicarbonate solutions with use of a tubular flow reactor - effective response to changes in hydrogen demand.** *International Journal of Hydrogen Energy*, **2019**, 44, 28527-28532.

Henrietta Kovács, Krisztina Orosz, Gábor Papp, Ferenc Joó, Henrietta Horváth: **Immobilization of an Iridium(I)-NHC-Phosphine Catalyst for Hydrogenation Reactions under Batch and Flow Conditions.** *Catalysts*. **2021**, 11 (6), 1-11.

További közlemények

Angol nyelvű közlemények nemzetközi folyóiratban:

Csilla Enikő Czégéni, Henrietta Kovács, Gábor Papp, Ágnes Kathó, Ferenc Joó: **Ion-exchange resin-supported palladium catalysts for hydrodehalogenation of aryl halides under batch and continuous flow conditions.** *Inorg. Chim. Acta*. **2023**, 556, 121613.



DEBRECENI
EGYETEM

DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR
H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

Nyilvántartási szám: DEENK/292/2024.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Kovács Henrietta

Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola

MTMT azonosító: 10066110

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (2)

1. Kovács, H., Orosz, K. A., Papp, G., Joó, F., Horváth, H.: Immobilization of an Iridium(I)-NHC-Phosphine Catalyst for Hydrogenation Reactions under Batch and Flow Conditions. *Catalysts*. 11 (6), 1-11, 2021. EISSN: 2073-4344.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/catal11060656>
IF: 4.501
2. Horváth, H., Papp, G., Kovács, H., Kathó, Á., Joó, F.: Iridium(I) NHC-phosphine complex-catalyzed hydrogen generation and storage in aqueous formate/bicarbonate solutions using a flow reactor - Effective response to changes in hydrogen demand. *Int. J. Hydrog. Energy*. 44 (53), 28527-28532, 2019. ISSN: 0360-3199.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.119>
IF: 4.939





DEBRECENI
EGYETEM

DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR
H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

További közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (1)

3. Czégény, C. E., Kovács, H., Papp, G., Kathó, Á., Joó, F.: Ion-exchange resin-supported palladium catalysts for hydrodehalogenation of aryl halides under batch and continuous flow conditions. *Inorg. Chim. Acta.* 556, 1-9, 2023. ISSN: 0020-1693.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2023.121613>
IF: 2.8 (2022)

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 12,24

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre):
9,44

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudománymetriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2024.05.22.

