



**CO₂ homogénkatalitikus redukciója vizes
közegben**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Elek János

**Homogeneous catalytic reduction of CO₂ in
aqueous medium**

PhD thesis

János Elek

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar

Debrecen, 2002

Bevezetés, célkitűzések

A szén-dioxid homogénkatalitikus hidrogénezése az utóbbi időkben a kémiai kutatások intenzíven tanulmányozott ágává vált. A környezetvédelmi problémák előtérbe kerülése még sürgetőbbé teszi a téma alapos tanulmányozását. A CO_2 - mint vegyipari alapanyag – nagy mennyiségű felhasználása csökkentheti a környezet (léggör, óceánok) terhelését, és a vizes közegű felhasználás egy nap megnyithatja az utat olyan környezetbarát technológiák kifejlesztéséhez, amelyekkel kiválthatók lesznek toxikus, vagy nehezen kezelhető oldószereket alkalmazó vegyipari eljárások. [1]

Kutatócsoportunkban különböző szubsztrátok homogénkatalitikus hidrogénezésére alkalmas átmenetifém katalizátorok kifejlesztése, előállítása és vizsgálata folyik. Jómagam Ru, Rh, Ir központi fémionhoz kötött PTA és TPPMS komplexek hatását vizsgáltam a CO_2 – H_2 reakciókban. Dotori (PhD) dolgozatom tárgyát a $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$ komplexszel, illetve annak származékaival végzett vizsgálatok képzik.

Bár az irodalomban egyre több CO_2 hidrogénezéssel foglalkozó munkával találkozhatunk, a vizes közegben végrehajtott reakciók száma csekély, és többnyire az elért konverziók is kismértékűek. Éppen ezért, munkám során olyan vizes közegű rendszer

kifejlesztését és jellemzését tűztem ki célul, mely alkalmas a CO₂ hidrogénezésére.

További cél volt a katalitikus ciklus lépéseinek felderítése, és amennyiben lehetséges a közti termékek kipreparálása.

Alkalmazott vizsgálati módszerek

A reakciók egy részét nyomásálló üvegreaktorban, a további kísérleteket nyomásálló küvettában hajtottam végre.

A reakciókban keletkezett hangyasav illetve formiát kimutatását, elválasztását a katalizátortól és az oldatban jelen lévő többi molekulától nagynyomású folyadékkromatográfiával valósítottam meg. A készülék Waters 501 HPLC pumpából, SUPELCOGEL® 610H sztirol-divinil-benzol alapú ioncserélő kolonnából, és. Waters 490E UV/VIS detektorból állt.

A spektrofotometriás méréseket házilag készített nyomásálló küvettában végeztem. A spektrumokat Hitachi U2000 típusú készülékkel vettem fel, az adatgyűjtés számítógéppel történt, az adatokat U2000 és Excel 97 programokkal értékeltem ki.

A vizsgálatokhoz szükséges gázkromatográfiás méréseket Chrom 5 gázkromatográfon, 80/100 Chromosorb + 10% Carbowax + 3,5% KOH-dal kevert töltetű kolonnán végeztem.

Az atmoszférikus nyomáson végzett NMR mérések egy 360 MHz-es Bruker AM360 típusú analóg készüléken folytak, a nagynyomású mérések pedig szintén Bruker DRX400 típusú, 400 MHz-es digitális NMR-en történtek.

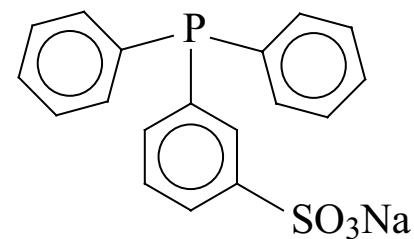
Az infravörös spektrumokat PE Paragon 1000 készüléken, KBr pasztillában vettem fel.

Az új tudományos eredmények ismertetése

Az elért legfontosabb új tudományos eredményeket következő 9 pontban foglalhatom össze:

1. Megállapítottam, hogy a $[RuCl_2(TPPMS)_2]$ komplex vizes közegben katalizálja a CO_2 hidrogénezését.

Savas közegben kivitelezve a reakciót, az oldatban csak fizikailag oldott CO_2 van jelen. Egy tipikus reakcióban, ahol a katalizátor koncentrációja $2,5 \cdot 10^{-3}$, 10 bar nyomás alatt (3:7 arányú CO_2 : H_2 gázelegyen) hangyasav keletkezett. Az óránkénti katalitikus ciklusszám 0,3-nek adódott.



1. ábra

Meta-szulfonátófenil-difenil-foszfín Na sója (TPPMS)

2. Megállapítottam, hogy a $\text{CO}_2\text{-H}_2$ reakció sebessége függ a közeg pH-jától: a HCO_3^- ion redukciója folyik legnagyobb sebességgel.

Az irodalomban közzétett mechanisztikus magyarázatokban – még a vizes közegben lejátszatott reakciók esetén is – a CO_2 molekula szerepel. Ez természetesen nem zárható ki – különösen szerves oldószerekben – de vizsgálataim alapján látszik, hogy a CO_2 és a víz kölcsönhatásában keletkező három részecske közül a HCO_3^- oldatban – a másik kettőhöz képest – kiugróan nagy sebességgel folyik a redukció. Ez megmagyarázza azokat a kísérleti tapasztalatokat is, melyek szerint kevés víz jelenléte még szerves oldószerekben is kedvező hatással van a CO_2 hidrogénezésének sebességére. [2]

	T (°C)	T (h)	c_{kat} (mol/dm ³)	TOF (1/h)
$\text{CO}_2\text{ (aq)}$	50	4	$2 \cdot 10^{-3}$	0,3
0,3M Na_2CO_3	50	4	$2 \cdot 10^{-3}$	0,5
0,3M NaHCO_3	50	1	10^{-3}	54

1. táblázat

A CO_2 , a CO_3^{2-} és a HCO_3^- redukciójának sebesség hasonló körülmények között

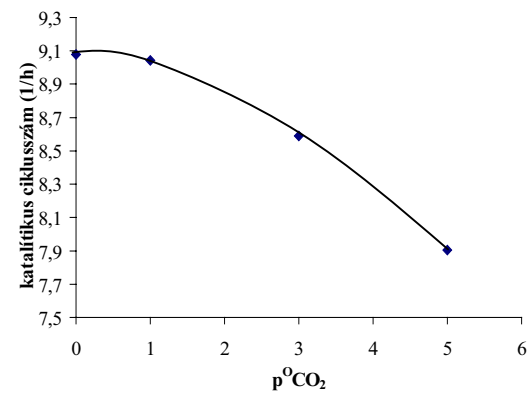
3. Szerves N-tartalmú bázisok a folyamatot a reakcióban képződő hangyasav további reakcióba vitelével, vagy új, katalitikusan aktívabb köztitermék kialakításával segítik. Legnagyobb aktivitásnövekedést kinolin alkalmazása során tapasztaltam.

Az irodalomban [1] Rh és Ru TPPTS (trisulfonátófenil-foszfin) komplexekkel katalizált reakciókban azt találták, hogy valamilyen amin jelenléte elengedhetetlen a hangyasav, vagy hangyasav-származékok képződéséhez.

A $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{TPPMS})_2]$ által katalizált reakciókban is megnöveli a reakciósebességet valamely amin jelenléte, de nem nélkülözhetetlen összetevője a reakcióelegynek.

A kinolin alkalmazása a hozott legjelentősebb sebességbeli növekedést. Az 1. táblázatban található NaHCO_3 oldattal végrehajtott reakcióban, egyébként teljesen megegyező körülmények között 40 μl kinolin jelenlétében a katalitikus ciklusszám az 1 óra alatt tapasztalt 54-ről 66-ra növekszik.

4. Megállapítottam, hogy NaHCO_3 oldat redukciója során, 0-10 bar nyomástartományban a CO_2 jelenléte a gáztérben csökkenti a reakciósebességet. Minél nagyobb a szén-dioxid parciális nyomása, annál lassabb a reakció.

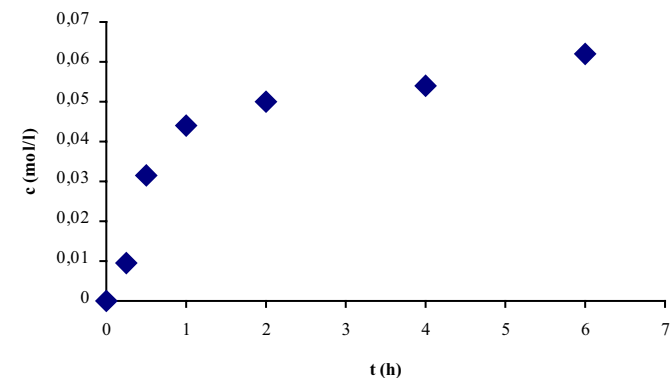


2. ábra

A szén-dioxid hatása a reakciósebességre

($t=4\text{h}$, 6 bar H_2 , 50°C , $\text{Ru:P} = 1:4$, $c_{\text{NaHCO}_3} = 0,2\text{M}$, $c_{\text{kat}} = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$)

5. Megállapítottam, hogy a $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$ komplex alkalmas CaCO_3 hidrogénezésére vizes közegben, $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ képződése közben.

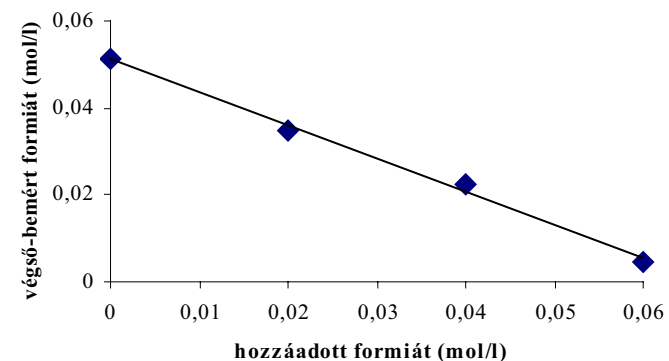


3. ábra

A CaCO_3 hidrogénezése során képződött formiát koncentrációjának változása az idő függvényében
 (p= 10 bar, $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 2:8$, T= 50°C, 50 mg CaCO_3 , 9,7 mg $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$, 8 mg TPPMS)

6. Megállapítottam, hogy a mészkő hidrogénezése során képződő formiát inhibálja a reakciót

A 3. ábrán látható, hogy egy gyorsabb előperiódus után a formiát képződés sebessége erősen lecsökken. Ennek felderítése érdekében olyan reakcióelegyekkel végeztem kísérleteket, amelyekhez különböző mennyiségű Na-formiátot adagoltam a reakciók elindítása előtt. Az eredmény az 5. ábrán látható.



4. ábra

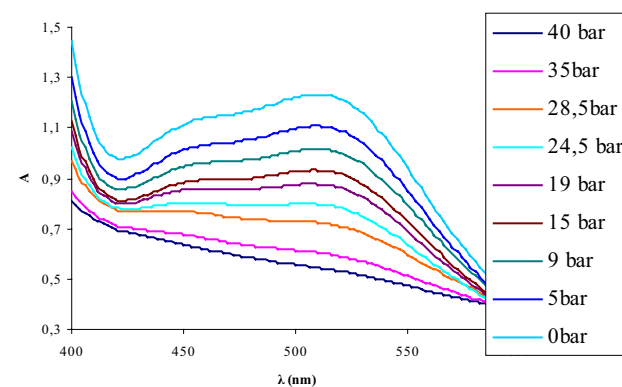
Formiát-inhibíció jelensége a CaCO_3 hidrogénezése során
($t=1\text{h}$, $T=50^\circ\text{C}$, 10 bar H_2 , $c_{\text{kat}}=10^{-3}\text{ mol/dm}^3$, $\text{Ru/P}=1:4$.)

Látható, hogy a rendszerben jelenlévő formiát mennyisége radikálisan csökkenti a reakciósebességet.

Ugyanezt a vizsgálatot elvégezve NaHCO_3 redukciójában - az 50 mg CaCO_3 helyett 0,3 M NaHCO_3 oldatot használva - a következő eredményt kaptam: a hozzáadott formiát mennyisége nem befolyásolja a képződött formiát mennyiségét.

7. Az irodalomból ismert, hogy a $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$ komplexből vizes oldatban, légköri nyomáson a pH-tól függően különböző összetételű hidrido-komplexek képződnek. [3] Nyomás alatt végzett

spektrofotometriás és ^1H , ^{13}C valamint ^{31}P NMR spektrometriás mérésekkel megállapítottam, hogy a pH mellett ezeknek a komplexeknek az eloszlását a H_2 nyomása is befolyásolja



5. ábra

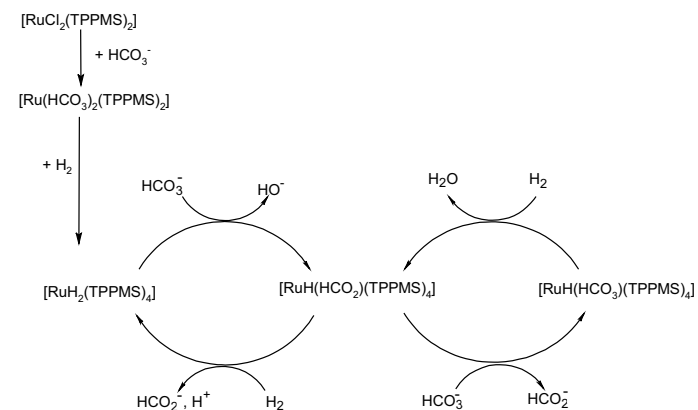
$[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$ -ből kialakuló hidrido-komplexek spektrumai

különböző nyomásokon

($c_{\text{kat}} = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $\text{Ru/P} = 1:4$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta t = 20$ perc)

8. Azonosítottam, és jellemeztem a $[\text{Ru}(\text{HCO}_3)_2(\text{TPPMS})_2]$ összetételű komplexet mint a $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$ komplexből a HCO_3^- oldat hatására kialakuló átmeneti terméket. Módszert dolgoztam ki előállítására.

9. Javaslatot tettem a NaHCO_3 oldat hidrogénezésének mechanizmusára



6. ábra

NaHCO_3 homogénkatalitikus hidrogénezésének javasolt mechanizmusa vizes oldatban

Publikációs lista

A témához kapcsolódó közlemények:

F. Joó, G. Laurency, L. Nádasi, and J. Elek: Homogeneous hydrogenation of aqueous hydrogen carbonate to formate under

exceedingly mild conditions – a novel possibility of carbon dioxide activation *J.Chem. Soc., Chemm. Commun.*, **1999**, 971-972.

F. Joó, G. Laurency, P. Karády, L. Nádasdi, J. Elek, and R. Roulet: Homogeneous hydrogenation of aqueous hydrogen carbonate to formate under mild conditions with water soluble Rh(I)- and Ru(II)-phosphine catalysts, *Applied organometallic Chemistry* **2000** *14*, 857-859

G. Papp, J. Elek, L. Nádasdi, G. Laurency, F. Joó: *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 0000 (kiadás alatt)

J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurency, F. Joó: Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide in aqueous solution catalyzed by water-soluble ruthenium(II) phosphine complexes

Konferencia előadások, poszterek:

Joó F., Elek J.: Szén-dioxid homogénkatalitikus aktiválása enyhe körülmények között, vizes közegben, XXXIII. Komplexkémiái Kollokvium, Paks, 1998.

Joó F., Elek J.: Szén-dioxid homogénkatalitikus hidrogénezése vizes oldatokban, XXI. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1998.

Joó Ferenc, Elek J.: Szén-dioxid homogénkatalitikus aktiválása enyhe körülmények között, vizes közegben újabb eredmények XXXIV. Komplexkémiái Kollokvium, Tata, 1999.

F. Joó, G. Laurenczy, L. Nádasdi, and J. Elek, 5th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, ICCDU V, Karlsruhe, Germany, 1999.

Papp G., Elek J. és Joó F.: Ruténium komplexek által katalizált hidrogénezési reakciók, XXXV Komplexkémiái Kollokvium, Kecskemét, 2000.

G. Papp, J. Elek, F. Joó, L. Nádasdi and G. Laurenczy: Ruthenium-complex catalyzed hydrogenation reactions; „Aqueous and Supercritical Solutions in the Catalytic Activation of Small Molecules” COST D10 Meeting, Rostock, 2000.

F. Joó, G. Papp, J. Kovács, A.Cs. Bényei, J. Elek, L. Nádasdi, G. Laurenczy:

Formation and catalytic activity of hydrido-ruthenium(II) complexes with *meta*- and *para*-monosulfonated triphenylphosphine ligands (*Poszter*)

Hungarian COST Chemistry Day, Budapest, 2000

J. Elek, J. Kovács, F. Joó:

Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions

Abstr. 1st COST Workshop "Aqueous and Supercritical Solutions in the Catalytic Activation of Small Molecules", Lausanne (Switzerland), p. 10 (1998)

G. Papp, F. Joó, J. Kovács, J. Elek:

Selectivity as the fundamental principle of green chemistry. The Ru-catalyzed hydrogenation of unsaturated aldehydes (*felkért előadás*)
83th Ann. Conf. Canadian Soc. Chem., Calgary (Canada) 2000,
Abstr. No. 534 EN

F. Joó, L. Nádasdi, G. Papp, J. Elek, G. Laurenczy:

Selective hydrogenations catalyzed by water-soluble ruthenium-phosphine complexes

12th Int. Symp. Hom. Catal. (ISHC-12), C5, Abstr. p. 35 (*Meghívott előadás*)

Irodalomjegyzék

1. W. Leitner: *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1995**, 34, 2207 – 2221
2. Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 863-864
3. F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, Á. Kathó, *Catalysis Today* **1998**, 42, 441-448