



1949

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

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Szerző: Dr. Némethné Kovács Henrietta

Témavezető: Dr. Horváth Henrietta

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2024.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács **Kémia Tudományok** Doktori Iskola **Reakciókinetika és katalízis** programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2024. június 10.

.....
a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Kovács Henrietta doktorjelölt **2017- 2021.** között a fent megnevezett Doktori Iskola K/1 programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2024. június 10.

.....
a témavezető aláírása

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

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a kémia tudományágban

Írta: *Dr. Némethné Kovács Henrietta* okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Tudományok doktori iskolája
(Reakciókinetika és Katalízis programja) keretében

Témavezető: *Dr. Horváth Henrietta*

Az értekezés bírálói:

Dr.		
Dr.		
Dr.		

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr.		
tagok:	Dr.		
	Dr.		
	Dr.		
	Dr.		

Az értekezés védésének időpontja: 2024

Köszönetnyilvánítás

Hálával tartozom témavezetőmnek Dr. Horváth Henrietta egyetemi docensnek önzetlen segítségéért. A közös munka során bármikor fordulhattam hozzá kérdéseimmel, mindenben támogatott. Az ő türelme és segítése nélkül nem készülhetett volna el jelen dolgozat.

Különleges köszönet illeti Prof. Dr. Joó Ferenc professor emeritust, aki végig figyelemmel kísérte doktori munkámat. Hasznos tanácsai nagyban hozzájárultak szakmai fejlődésemhez.

Köszönöm Dr. Papp Gábor egyetemi docensnek, hogy szaktudásával és értékes megjegyzéseivel mindig segítőkészen támogatta a munkámat.

Köszönöm Dr. Kiss Attila egyetemi docensnek a GC-MS mérésekhez; Dr. Csarnovics István egyetemi docensnek és Dr. Szabó István tudományos főmunkatársnak pedig a RAMAN és optikai mikroszkópos mérésekhez nyújtott szakmai segítségét.

Köszönöm Dr. Kathó Ágnes segítségét és hasznos szakmai megjegyzéseit.

Külön köszönöm a laboratóriumban nyújtott szakmai segítségét és baráti támogatását Dr. Czégéni Csillának, Dr. Timáriné Dr. Marozsán Natáliának, Dr. Orosz Krisztinának, Dr. Homolya Leventének, Dr. Bunda Szilviának és Szabados Annának. Köszönettel tartozom a Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék valamennyi dolgozójának.

Végül, de nem utolsó sorban hálásan köszönöm a férjemnek, a családomnak – kiemelve szüleimet és testvéreimet -, a barátaimnak, hogy bátorítottak, erőn felül támogattak, és mindvégig hittek bennem.

A kutatás a **GINOP-2.3.2-15-2016-00008** számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Köszönet illeti továbbá a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs alapot az anyagi támogatásért (**NKFI-FK128333**) és a Technológiai Minisztérium **ED_18-1-2019-0028**, Járműipari fejlesztési programját is.

A **TKP2020-NKA-04** számú projekt a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a **2020-4.1.1-TKP2020** pályázati program finanszírozásában valósult meg.

A kutatás az **RRF-2.3.1-21-2022-00009** azonosítószámú, Megújuló Energiák Nemzeti Laboratórium megnevezésű projekt a Széchenyi Terv Plusz program keretében, az Európai Unió Helyreállítási és Ellenállóképességi Eszközének támogatásával valósult meg.

Az értekezésben előforduló 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:	<i>meta</i> -trisulfonált-trifenilfoszfin nátrium sója
mtpmps-Na:	<i>meta</i> -monosulfonált-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)

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	1
2. CÉLKITŰZÉSEK	4
3. IRODALMI ELŐZMÉNYEK	5
3.1. N-heterociklusos karbének átmenetifém komplexei	5
3.2. Hidrogénezést katalizáló irídium komplexek.....	6
3.3. Áramlásos kémia a katalízisben.....	10
3.4. Hidrogéntárolási, hidrogénszállítási technológiák, hidrogéngazdaság	14
3.4.1. Fizikai hidrogéntárolás	17
3.4.2 Kémiai hidrogéntárolás.....	18
4. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	23
4.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek.....	23
4.2. Alkalmazott irídium komplex katalizátorok	23
4.2.1. $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ dimer előállítása	24
4.2.2. $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ dimer előállítása	25
4.2.3. $[\text{IrCl}(\text{emim})(\text{cod})]$ előállítása	25
4.2.4. $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (1) és $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (2) előállítása.....	26
4.3. Kísérleti módszerek, technikák	26
4.3.1. Hidrogénezési reakciók kivitelezése batch körülmények között	26
4.3.2. Hidrogénezési reakciók kivitelezése áramlásos körülmények között	27
4.3.3. Dehidrogénezési reakciók kivitelezése és követése gázvolumetriás módszerrel	29
4.3.4. Vizes fázisú hidrogénezési reakciók analízise folyadékkromatográfiás módszerrel	30
4.3.5. Szerves fázisú hidrogénezési reakciók analízise gázkromatográfiás módszerrel	31
4.3.6. Rögzített $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (2) előállítása és jellemzése	32
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	34
5.1. Homogén fázisú, vizes alapú hidrogénezési és dehidrogénezési reakciók.....	34
5.1.1. Cézium-formiát dehidrogénezése	35
5.1.2. Cézium-hidrogénkarbonát hidrogénezése.....	39
5.1.3. Formiát-hidrogénkarbonát katalitikus ciklus vizsgálata	41

5.2. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (2) rögzítése ioncserélő gyantákon.....	44
5.3. Szerves fázisú katalitikus hidrogénezési reakciók $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ x Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátorral.....	49
5.3.1. Szerves fázisú batch hidrogénezési reakciók oldott és heterogenizált fázisú $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ komplexszel	50
5.3.2. Szerves fázisú katalitikus hidrogénezés $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ x Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátorral áramlásos reaktorban	53
5.4. Vizes fázisú katalitikus hidrogénezési reakciók $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ x Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátorral.....	64
5.4.1. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ x Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátor stabilitása vizes CsHCO_2 oldat dehidrogénezési reakciójában	65
5.4.2. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ x Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátor formiát-hidrogénkarbonát hidrogéntároló körfolyamatban	66
5.4.3. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ x Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátor aktivitása levulinsav vizes fázisú hidrogénezésében	67
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	70
7. SUMMARY	73
8. IRODALOMJEGYZÉK.....	76

1. BEVEZETÉS

A világ népességének növekedése és a fejlődő országok természetes törekvése a magasabb gazdasági és életszínvonal elérésére mind okai az energiaigény töretlen növekedésének, és ebből következően a környezetszennyezés súlyosbodásának. Ennek a tekintélyes energiaigénynek a kielégítése a 21. század egyik legfontosabb technológiai kihívása, oly módon, hogy a környezetkárosítás mértéke a lehető legalacsonyabb legyen. Ideális esetben egy ilyen technológia olyan energiahordozón alapul, amelynek környezetre való hatása elhanyagolható, és lehetőleg egyenletesen elosztva található meg a Föld körül.

A fosszilis üzemanyagok (szén, földgáz, kőolaj) számtalan jó tulajdonsággal rendelkeznek, amely miatt teret hódítottak az 1800-as években: nagy fajlagos energiával, energiasűrűséggel rendelkeznek, valamint biztonságosan tárolhatóak és szállíthatóak. Azonban korlátozott mennyiségük szigorú határokat szab, valamint egyenetlen földrajzi eloszlásuk számtalan országban az úgynevezett importfüggőség növekedéséhez vezet. Nem elhanyagolható probléma a hatalmas mennyiségben légkörbe jutó szén-dioxid (2023 decemberében > 221 ppm) kérdése sem, valamint a tökéletlen égés következtében képződő egyéb szennyező anyagok kibocsátása. Még jó hatásfokú égetés mellett is a fizikai-kémiai korlátok miatt nem válhatnak zöld energiahordozóvá.

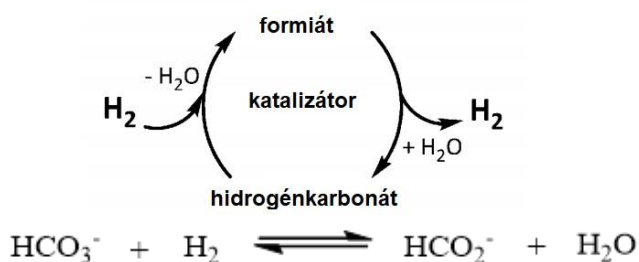
Jelenlegi ismereteink alapján a *fent említett feltételeknek és követelményeknek talán összesen egy energiahordozó felel meg: a hidrogén.* A hidrogén kiváló tüzelőanyag: egyrészt kiemelkedő égéshője és fűtőértéke miatt, valamint azon egyedi tulajdonsága miatt, hogy égése mindössze energiát és tiszta vizet szolgáltat reakciótermékként. Továbbá, vegyületeiben szinte korlátlanul rendelkezésre áll a Földön. Egyedülálló tulajdonságai miatt a hidrogén energiaforrásként történő felhasználása és elterjedése optimális

technológiák kifejlesztését igényli, mind előállításra, szállításra, tárolásra és felhasználásra is. Egy ideális energiahordozóval szemben támasztott követelmények közül az egyik legnagyobb nehézséggel járó feladat a mai napig a nagy mennyiségben történő szállítás és tárolás. A jelenleg elterjedt hidrogéntárolási módszerek (nagynyomású palackban, vagy nagyon alacsony hőmérsékleten cseppfolyós formában) így is kiemelkedő óvatosságot és körültekintést igényelnek.

A *fizikai hidrogéntárolás* bár a gyakorlatban működő technológia, azonban gazdasági és biztonságtechnikai szempontból nem múlja felül a nem megújuló, szén alapú energiaforrásokat.

A *kémiai hidrogéntárolás* egy módja az elmúlt években sebesen terjed az ezzel foglalkozó kutatócsoportokban: a hidrogén vegyületekbe történő katalitikus beépítése (hidrogénezés) és annak katalitikus eltávolítása (dehidrogénezés). Egyszerűbbé teszi a módszert, ha mindkét folyamatot ugyanazon katalizátor képes elvégezni, a hőmérséklet és/vagy nyomás változtatásával: ezt nevezhetjük *hidrogén akkumulátornak*. Oláh György magyar származású, Nobel-díjas kémikustól származik a metanol alapú hidrogéngazdaság gondolata. Üzemanyagcellában használva ideális esetben vízzé és szén-dioxiddá ég el. Elméletben működhetne a légkörben található szén-dioxid hidrogénezése metanollá, majd annak hajtóanyagként való égetése vízzé és szén-dioxiddá, ilyen módon nem kerülne több szén-dioxid a levegőbe, mint amennyit onnan felhasználunk (kivéve a folyamatok technikai megvalósításakor képződő CO_2 -t). Azonban ennek az elképzelésnek a gyakorlati kivitelezését több tényező is akadályozza. Az egyik legjelentősebb, hogy az iparban jelenleg a metanol előállítása túlnyomórészt fosszilis forrásból történik, tehát nem kerülünk közelebb a probléma megoldásához, ha csak nem oldódik meg a gazdaságos, de „zöld” metanol előállításának kihívása.

A kémiai hidrogéntárolás egyik nagymértékben fejlődő és tanulmányozott módja a *hangyasavban és belőle származtatható sókban történő tárolás*. A hangyasav könnyen szállítható és tárolható, nem mérgező vegyület, bontása hidrogént és szén-dioxidot eredményez. Elméletben ez egy körfolyamat, a gyakorlatban azonban a szén-dioxid visszaalakítása hangyasavvá még a legjobb katalizátorokkal is csak különböző adalék anyagok hozzáadásával, igen lassan és kis mértékben játszódik le. Emiatt ez a vegyület hidrogén akkumulátorok kialakítására nem a legalkalmasabb. Ígéretesebb 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 elméletével és gyakorlati megvalósításával. A nátrium-formiát dehidrogénezésén alapuló hidrogénfejlesztést pl. kiemelkedő aktivitással¹ valósították meg olyan irídium(I)-katalizátorral, mely N-heterociklusos karbén (NHC) és vízzoldható trifenilfoszfin ligandumokat egyaránt tartalmaz. A képződött nátrium-hidrogénkarbonát egyszerűen visszaalakítható a kiindulási formiát sóvá mindössze H_2 nyomás alá helyezéssel (a megfelelő hőmérsékleten), tehát ez a komplex a körfolyamat mindkét irányát sikeresen katalizálja.

2. CÉLKITŰZÉSEK

A kutatócsoport munkájába bekapcsolódva célul tűztem ki N-heterociklusos karbént (emim = 1-etil-4-metilimidazol-2-ilidén), valamint vízoldható trifenilfoszfint (mtppps = *meta*-monoszulfonált-trifenilfoszfin, mtppts = *meta*-trisulfonált-trifenilfoszfin) 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.

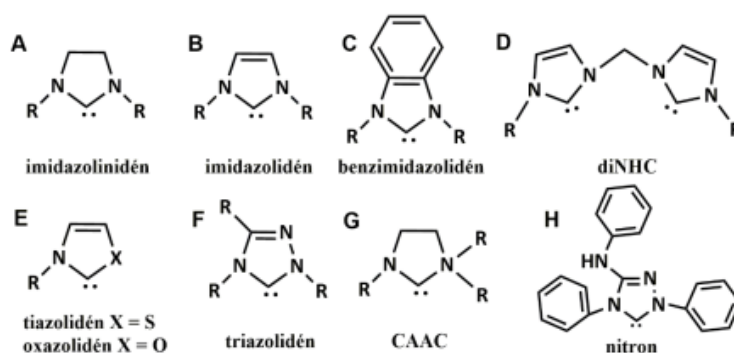
További terveim között szerepelt, hogy a $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ -t kereskedelmi forgalomban kapható anioncserélő gyantákra rögzítem, s a kapott heterogenizált katalizátor szerkezetfelderítésének érdekében szerkezetvizsgáló módszerekkel tanulmányozom. Továbbá ebben a formában alkalmazom katalizátorként a H_2 -tárolás körfolyamatában.

Céлом volt az is, hogy felderítsem a heterogenizált komplex aktivitását, hidrogénezési reakciókban mutatott szelektivitását, valamint ismételt felhasználhatóságát az 1-hexin, a fenilacetilén, a difenilacetilén, valamint a benzilidénaceton szerves fázisú, míg a levulinsav vizes fázisú hidrogénezésében mind batch, mind áramlásos reakciókörülmények között.

3. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

3.1. N-heterociklusos karbének átmenetifém komplexei

A karbének nagy népszerűségnek örvendenek könnyű előállításuk, széleskörű szerkezeti sokféleségük, kiemelkedő koordinációs készségük miatt. Elektromosan semleges molekulák, külső elektronhéjukon hat elektron helyezkedik el, ebből négy kötésben vesz részt, a másik kettő spin állapot szerint lehet ellentétes (szingulett) vagy azonos előjelű (triplett). Elektronhiányos szénatomot tartalmaznak, nagyon reaktívak, nehezen stabilizálhatóak és izolálhatóak. Stabilitásukat nagymértékben befolyásolják a karbén szénhez kapcsolódó szubsztituensek, nagy térkitöltésű csoportokkal való árnyékolása általában a karbén stabilitásának növekedéséhez vezet². A klasszikus N-heterociklusos karbének leggyakrabban imidazol, benzimidazol, imidazolin és 1,2,4-triazol vázat tartalmaznak, melyekben a karbénkötés a két nitrogénatom között elhelyezkedő szénatomon található (2. ábra).



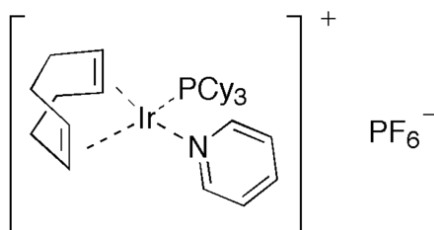
2. ábra: Klasszikus (A-D) és nem klasszikus (E-H) N-heterociklusos karbének szerkezetei

Wanzlick³ és Öfele⁴ munkájukban leírták, hogy az imidazólium és pirazólium alapú karbének bizonyos átmenetifémekkel stabil komplexet képesek létrehozni.

Doktori munkám során klasszikus karbéneket (imidazol-2-ilidén származékok) használtam kiváló hidrogénező katalitikus tulajdonsággal bíró irídium-karbén-foszfín komplexek előállítására.

3.2. Hidrogénezést katalizáló irídium komplexek

A szakirodalomban az egyik legkorábbi, hidrogénezést katalizáló, homogén fázisú Ir(I)-komplex katalizátor az $[\text{Ir}(\eta^4\text{-cod})(\text{PCy}_3)(\text{py})]\text{PF}_6$ volt (cod = 1,5-cikloooktadién, PCy_3 = triciklohexilfoszfin, py = piridin). A komplexet *Crabtree* és munkatársai szintetizálták 1979-ben és tanulmányozták különféle szubsztituált alkének hidrogénezésében, a komplex ezért *Crabtree*-katalizátor néven ismert^{5,6}. A központi irídiumionhoz 1,5-cikloooktadién, triciklohexilfoszfin és piridin ligandumok koordinálnak (3. ábra).



3. ábra: Crabtree-katalizátor⁵

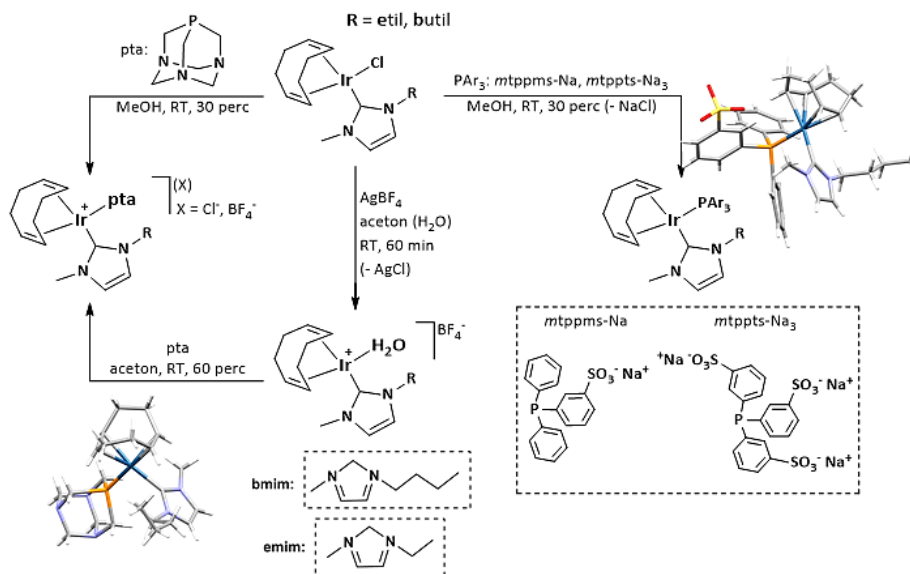
A katalizátor nem-koordináló oldószerben kitűnő aktivitással hidrogénez mono, di-, tri- és tetraszubsztituált alkéneket, még olyan esetekben is, ahol más homogén katalizátorok sikertelenek voltak. Előnytelen tulajdonsága azonban az instabilitása és a gyors dezaktiválódása: 10 perc után irreverzibilisen dezaktiválódik szobahőmérsékleten.

A katalitikus tulajdonságok azonban javíthatóak a ligandumok cseréjével, ezt vizsgálták többek között *Nolan* és munkatársai⁷. Azt tapasztalták, hogy a PCy_3 ligandum helyettesítése N-heterociklusos karbén ligandumokkal bár nem eredményezett aktívabb katalizátorokat, de stabilitásuk nőtt. Ezzel

ellentétben, ha a tercier foszfin ligandum az Ir(I) koordinációs szférájában maradt, és a piridint helyettesítették egy N-heterociklusos karbénnel, az a katalitikus aktivitás jelentős növekedéséhez vezetett.

Buriak és munkatársai ugyancsak N-heterociklusos karbén és foszfin tartalmú Ir(I)-komplexeket állítottak elő és tanulmányozták azokat spektroszkópiás módszerekkel, majd sztérikusan gátolt alkének hidrogénezésében tesztelték őket^{8,9}. Olyan katalizátort szerettek volna létrehozni, amely alkalmas ezen gátolt alkének enyhe körülmények között végbemenő hidrogénezésére.

Az eddig tárgyalt komplexek alapvetően szerves fázisban voltak alkalmasak hidrogénezési reakciók végrehajtására. A vízzel oldható Ir(NHC) komplexek hiánya és a vizes fémorganikus katalízis iránt való növekvő érdeklődés miatt indult el a kutatócsoportban N-heterociklusos és tercier foszfin ligandumot tartalmazó Ir(I)-komplexek szintézise katalitikus céllal. *Joó* és munkatársai különféle típusú Ir-komplexeket állítottak elő, és tanulmányozták azokat hidrogénezési és redox izomerizációs reakciók katalízisében¹⁰. N-heterociklusos karbének prekursoraként bmim·HCl-et, emim·HCl-et és IMes·HCl-et, tercier foszfin ligandumként pedig mtpmms-t, mtppts-t és pta-t alkalmaztak a szintetikus munkájuk során (bmim = 1-butil-3-metilimidazol-2-ilidén, IMes = 1,3-bisz-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-ilidén, pta = 1,3,5-triaza-7- foszfaadamantán) (4. ábra).



4. ábra: Ir(I)-NHC-foszfín komplexek előállítása¹⁰

Az így előállított vegyületeket alkének, diének és oxosavak hidrogénezésében és allyl-alkoholok redox izomerizációjában tesztelték. Itakonsav hidrogénezési kísérleteivel kapcsolatban arra a következtetésre jutottak, hogy az emim-tartalmú katalizátoroknak volt a legkiemelkedőbb katalitikus aktivitása ezen típusú reakcióban.

Himeda és munkatársai egy pH-függő Ir-komplexet, a $[(Cp^*IrCl)_2(TH_2BPM)]Cl_2 \cdot t$ szintetizálták (Cp^* = pentametilciklopentadienil, TH_2BPM = 4,4',6,6'-tetrahydroxi-2,2'-bipirimidin), és alkalmazták hangyasav vizes fázisú bontási reakciójában, majd a képződő CO_2 hidrogénezésére egy katalitikus cikluson belül¹¹. A ciklus irányát a pH határozta meg, annak beállítása hozzáadott savval vagy lúggal történik minden ciklusban. Li és munkatársai olyan irídium komplexek fejlesztésével foglalkoztak, melyek segédanyagok hozzáadása nélkül képesek hatékonyan hidrogént előállítani hangyasav vizes oldatából¹². Egyik komplexük, a $[Cp^*Ir(L1)Cl]Cl$ kiemelkedően hatékonyan, $TOF = 487500\ h^{-1}$

eredménnyel dehidrogénezte a hangyasavat vizes oldatában, 90°C-os hőmérsékleten (L1 = 2,2'-bi-2-imidazolin).

Egyes kutatócsoportok olyan irídium komplexekkel foglalkoznak, melyek természetben nagy mennyiségben előforduló szerves vegyületekből képesek hidrogént fejleszteni, vagy azokat hidrogénezve iparilag értékes vegyületekké alakítani. *Fujita* és munkatársai pl. glükózból és egyéb monoszacharidokból állítanak elő hidrogént vízoldható, bipyridin-származékot tartalmazó dikationos irídium komplexek segítségével¹³. A glükóz dehidrogénezését eddig a gyakorlatban gyakran heterogén fémkatalizátorokkal, illetve enzimkatalízissal végezték, és gyakran szén-monoxiddal, szén-dioxiddal szennyezett hidrogéngázt nyertek ki. Azonban a fenti kutatócsoport a $[\text{Cp}^*\text{Ir}(6,6'\text{-dihidroxi-2,2'\text{-bipyridin}})(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_2$ szerkezetű katalizátorral glükóz vizes oldatából tiszta hidrogéngázt nyert reflux hőmérsékleten, 20 óra reakcióidő után már tekintélyes, 95%-os konverzióval.

Fu és csoportja félszendvics szerkezetű, $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{di-OMe-bpy})(\text{OH}_2)][\text{SO}_4]$ és $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{di-OH-bpy})(\text{OH}_2)][\text{SO}_4]$ komplexekkel pH-szabályozott, vizes fázisú katalitikus hidrogénezését hajtotta végre biomasszából kinyerhető furfuril-alkoholnak és levulinsavnak¹⁴. A furfuril-alkohol 13877 h^{-1} , a levulinsav 12200 h^{-1} TOF érték eredménnyel alakult át γ -valerolaktonná 120°C-os hőmérsékleten.

A fentiek bizonyítják, hogy a homogén fázisú irídiumkomplex katalizátorok sokszínűek és számtalan módon alkalmazhatóak. Kiváló konverzióval és szelektivitással képesek reakciók végrehajtására, akár enyhe akár erélyes körülmények között, azonban alkalmazásuk alig terjedt el az iparban és gyári folyamatokban. A legnagyobb hátránya az ipari méretű homogén katalitikus reakcióknak, hogy a termékeket el kell választani a

katalizátortól a reakció végén. Ez általában desztillációval történik, ami gyakran kihívást jelent, főleg termikusan érzékeny katalizátorok esetében.

Az elmúlt években újra nagy érdeklődés támadt a heterogenizált katalizátorok iránt¹⁵. Egyre tudatosabban keresnek a kutatók környezetbarát, fenntartható, de hatékony kémiai eljárásokat. Maga a katalízis is nagyon fontos eleme az úgynevezett zöld kémiának. Azonban annak érdekében, hogy a vegyi hulladék mennyiségét csökkentsük, amennyire csak lehet, az újrahasznosítható és robusztus heterogén katalizátorok tervezése egyre égetőbb kérdéssé válik.

Kevesebb példa található a szakirodalomban irídium komplexek heterogenizálásával kapcsolatban^{16,17}. Ez némileg meglepő, hiszen az irídium egy viszonylag drága fém, ezért számítani lehetne az újrahasznosításra való törekvésre. Ezen kívül az irídium egy igen ritka elem a Földön, ezért kifejezetten fontos és aktuális lenne a hosszú élettartamú, újrahasználható irídium alapú katalizátorok tervezése.

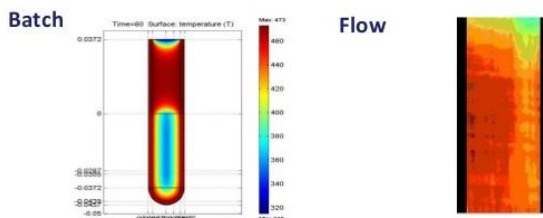
3.3. Áramlásos kémia a katalízisben

A folyamatos áramlású, úgynevezett „flow” technológia egyre jobban előtérbe kerül számos előnye miatt nemcsak a kutató laboratóriumokban, hanem a vegyiparban is. A technológia népszerűségét jól szemlélteti a Chemical Reviews című folyóiratban megjelent cikk, amelyben a szerzők majdnem 800 irodalmi hivatkozáson keresztül mutatják be a flow kémiát¹⁸. A Nemzetközi Elméleti és Alkalmazott Kémiai szövetség (IUPAC) az áramlásos kémiát a 10 leggyorsabban fejlődő technológia közé sorolta 2019-ben.

Az áramlásos kémia úgy írható le, hogy a hagyományosan, lombikban vagy más edényben mechanikusan kevertetve végrehajtott kémiai reakciók helyett („batch” reakciók) a kiindulási anyagok oldatát egy csőrendszerben

folyamatosan áramoltatjuk valamilyen szállítórendszer segítségével (általában nagy pontosságú pumpák), és a kémiai reakció az áramlás közben játszódik le. Emiatt a flow reakciók esetében nem beszélhetünk reakcióidőről a klasszikus értelemben, hanem inkább tartózkodási időről, amit a reaktánsok a reakciótérben töltenek.

Számtalan előnye van az áramlásos kémiának: a folyamatos áramlású reaktorok nagyobb felület/térfogat aránnyal jellemezhetőek, és ez kedvezőbb termikus- és koncentrácioprofil eredményez (5. ábra). A hőátadás és hőelvonás sokkal hatékonyabb, így exoterm és endoterm reakciók is biztonságosabban végrehajthatóak. A hőmérsékleten kívül pedig a többi paraméter (nyomás, tartózkodási idő) is pontosabban kontrollálható a mikroreaktorokban, a pontosan ismert és fenntartott paraméterek pedig megnövekedett reprodukálhatósághoz vezetnek.



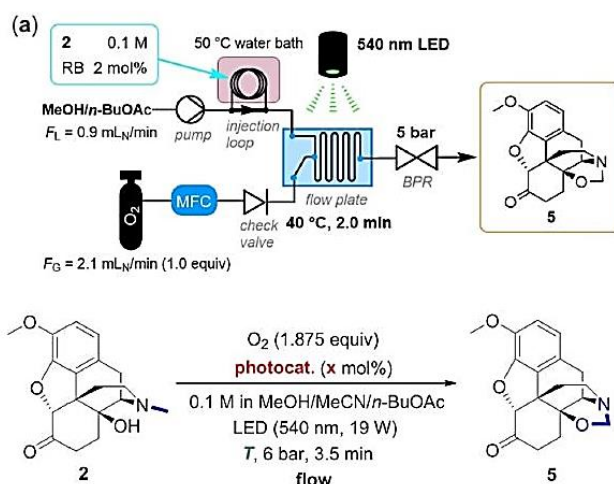
5. ábra: Hőmérséklet viszonyok batch és áramlásos körülmények között

Az elmúlt években a szakirodalomban is erőteljes növekedésnek indult az áramlásos kémiával foglalkozó publikációk száma¹⁹⁻²⁶. Seeberger és csoportja több mint 10 éve foglalkozik az áramlásos technológia szintetikus szerves kémiában való alkalmazásával, elsősorban aszimmetriás szintézisek és a szénhidrátkémia forradalmasítására²⁷⁻³¹. Egyik legfrissebb közleményükben megállapítják, hogy az áramlásos kémia hatalmas fejlődésen ment át az elmúlt években, számos kezdeti technikai kihívás és részlet megoldódott, és előrevetítik, hogy ezen technológiához automatizációt

hozzáadva teljes standardizálást lehetne elérni a területen. Tehát a kívánt reakciókat és szintéziseket reprodukálhatóan lehetne laboratóriumok között továbbítani, kizárva az emberi hibát mint tényezőt a kémiai eljárásokból³². A cikkben javaslatot tesznek a COVID-19 járványhelyzet miatt erősen megugró piaci igények által okozott gyógyszerhiány megoldására: egy automatizált szintetizálót alkalmaznak az optimális gyártási útvonal felderítésére, majd kereskedelmi forgalomban elérhető folyamatos áramlásos rendszert használnak léptéknöveléshez. A koncepciót a nifedipin, paracetamol és lidokain szintézisével demonstrálják.

Barbaro és csoportja közel 10 éve foglalkozik homogén és heterogén katalízissel folyamatos áramlású reaktorokban³³⁻³⁵. Platinafém alapú katalizátorokat rögzítenek különféle hordozókon (polimerek, agyagásványok, ioncserélő gyanták), és azok katalitikus tulajdonságait áramlásos körülmények között tanulmányozzák. Egy frissebb publikációjukban 5-hidroxi-metilfurfurolt oxidáltak 2,5-furándikarbonsavvá, amely úgynevezett bioműanyag monomerként használatos az iparban³⁶. A reakcióhoz ioncserélő gyantán rögzített Pt katalizátorokat alkalmaztak, és vizes közegben, folyamatos áramlású reaktorban vizsgálták a reakciót.

Kappe és csoportja többlépéses, gyakran gyógyszeripari vonatkozású szerves szintéziseket tervezett és hajtott végre folyamatos áramlású reaktorokban³⁷⁻⁴⁰. Oxikodonból, az egyik legelterjedtebb ópiát típusú fájdalomcsillapítóból N-demetilálással állítható elő a Naloxon, amely egy opioid antagonist, és visszafordíthatja az opiát túladagolás tüneteit, például a légzőrendszer leállítását. A reakciót általában toxikus és korrozív reagensekkel hajtják végre az iparban (a szubsztrátot 5 ekvivalens klórformiát típusú reagenssel refluxálják). *Kappe* és csoportja organofotokatalitikus szintézismódszert javasolnak a Naloxon előállítására, egy LED panelekkel felszerelt áramlásos reaktor segítségével (6. ábra)⁴¹.



6. ábra: Naloxon előállítása oxikodonból organokatalitikus módszerrel, áramlósos reaktorban⁴¹

Katalizátorként az ún. bengálrózsaszín nevű szerves színezőanyagot (4,5,6,7-tetraklór-2',4',5',7'-tetrajódfluoreszcein) alkalmazták fotokatalitikus tulajdonságai miatt. A katalizátor nem tartalmaz nemesfémeket, és igen hatékonynak bizonyult az N-demetilálási reakcióban.

Baxendale és munkatársai átfogó összefoglalójukban tárgyalják az áramlósos kémiai technológiák testreszabását az íz- és illatanyagokat előállító iparágakban⁴². Számos példát mutatnak be iparilag jelentős kémiai átalakításokra, melyek elterjedt íz- és illatanyagokat eredményeznek; különös hangsúlyt helyezve az áramlósos kémia alkalmazására ezekben a szintézisekben. Többek között tárgyalnak egy alternatív, környezetbarát Ni-alapú katalizátort, amelyet biomasszából származó vegyületek (ebben az esetben vanillin) folyamatos áramlású hidrogénezésére állítottak elő. A vanillint, és hidrogénezett termékeit, a vanillil-alkoholt és a 2-metoxi-4-metilfenolt mind szélesebb körben alkalmazza többek között az élelmiszer-, gyógyszer- és parfümipar. *Al-Naji* és munkatársai előállítottak egy stabil Ni-katalizátort porózus, nitrogénnel kezelt szén hordozón, melyet aztán

sikeresen alkalmaztak vanillin vizes fázisú hidrogénezésére folyamatos áramlású reaktorban⁴³. Eredményeik azt mutatták, hogy a reakciótermékek minősége és mennyisége erősen befolyásolható a reaktorban való tartózkodási idő változtatásával, így az áramlásos rendszerben való szintézis lehetővé teszi az intermedier termékek izolálását is.

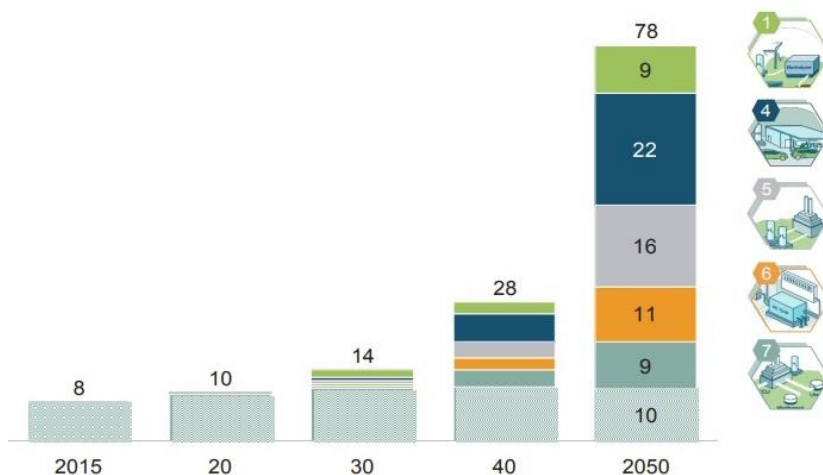
A felsorolt kutatócsoportok munkájából látható, hogy az áramlásos kémia rendkívül sokoldalúan használható mind a szerves, mind a szervetlen kémia területén, és folyamatosan fejlődik a kutatási terület ipari alkalmazhatósága is.

3.4. Hidrogéntárolási, hidrogénszállítási technológiák, hidrogéngazdaság

Életünket a 21. században két probléma is beárnyékolja a fosszilis energiahordozók használatával kapcsolatban: a kőolaj és földgáz igen korlátos mennyisége, valamint a légkörbe kerülő szén-dioxid által kiváltott, lassan globális krízishelyzetté alakuló környezetszennyezés. Sürgető feladat lenne ezeknek az energiahordozóknak a kiváltása környezetbarát, megújuló energiaforrásokkal. 2015-ben Párizsban a United Nations Climate Change Conference (COP21) nevezetű világkonferencián 195 ország írt alá egy szerződést, amelyben törvényileg kötelező, jogerős ígéretet tesznek az átlagos globális hőmérsékletnövekedés 1,5°C alá szorítására az évszázadon belül. Ez a célkitűzés igen ambiciózus, egyes kutatók szerint *ennek a célnak az eléréséhez 2030 és 2050 között zéró emissziónak, azaz nulla kibocsátásnak kellene megvalósulnia üvegházhatású gázokra vonatkozóan*. Ahhoz, hogy ez megvalósítható legyen, évről évre drasztikus változásoknak kell végbemennie a világban az energiakinyerés és –felhasználás terén, és 60%-kal kellene csökkenteni a szén-dioxid kibocsátás mértékén 2050-ig. Ilyen komoly szénmentesítés megvalósításához radikális átalakulásnak kell történnie a globális energiarendszerben. Ehhez négy lépcső vezet, melyek közül

mindegyiknek meg van a maga sajátos kihívása. Elsőként jelentősen csökkenteni kell a világ energiafogyasztását. Második lépésként meg kell történnie az átállásnak a megújuló energiaforrások felhasználására. Harmadik lépésben a közlekedésnek, az építészetnek és az ipari szektornak alacsony széntartalmú, megújuló energiahordozók alkalmazására kell váltania. Végül, de nem utolsósorban, a szénkibocsátást, amit a maradék fosszilis üzemanyagok okoznak, CCS technikával tárolni (Carbon Capture and Storage), vagy CCU technikával használni kell a vegyiparban (Carbon Capture and Utilization).

A hidrogén technológia nem új keletű dolog, a Földön jelenleg évente 55 megatonna hidrogént állítanak elő és használnak fel különböző és széles spektrumú ipari folyamatokban⁴⁴. Optimista elképzelések szerint 2050-re 400 millió hidrogénhajtású autó, 15-20 millió teherautó és 5 millió busz lehet forgalomban, ami az összes 20-25%-át tenné ki. A hidrogénhajtású vonatok a dízelvonatok 20%-ának léphetnének a helyére, valamint a repülőgépek 5%-át is hidrogén alapú hajtóanyag működtetné. Összességében, a hidrogén iránti éves igény tízszeresére nőhet 2050-ig: 8 EJ (exajoule) volt 2015-ben, és ez akár 80 EJ is lehet 2050-re (7. ábra). Ez a mennyiség a mai világ energiaszükségletét két és fél hónapig maradéktalanul fedezni tudná. Néhány összehasonlítás a mennyiség megértésének érdekében: 1 EJ energia körülbelül 1 napi teljes energiaigénye a Földnek. Körülbelül ennyi energiát használ el pl. Németország acélipara egy év alatt, vagy Franciaország fűtészálózata egy tél alatt. 1 EJ energiát szolgáltat hétmillió tonna hidrogéngáz, vagy 170 millió hordó kőolaj elégetése. Közel 80 EJ mennyiségű hidrogén a teljes energiaigény 18%-át fedezné. Ennyi hidrogén felhasználása nagyjából 6 gigatonnal csökkentené a jelenlegi éves széndioxid kibocsátást.



7. ábra: Globális energiaszükséglet biztosítása hidrogénnel, EJ-ban.⁴⁴

(1): villamosenergia termelés, (4): közlekedés, (5): ipari energia (már létező technológiák), (6): fűtés, (7): új nyersanyagok (CCU és DRI technika)

Végfelhasználási alkalmazás esetében megszüntetné a lokális szennyezőanyag kibocsátásokat, mint például a kén-oxidok, nitrogén-oxidok és egyéb részecskék, amelyek a szmog képződéssel hozhatóak kapcsolatba, és körülbelül 3 millió korai halálestet okoz évente. Más zavaró tényezők megszüntetésében is segítene, mint például zajszennyezés a nagyvárosokban, és vízszennyezés a tavakban és folyókban.

A hidrogén üzemanyagként való alkalmazásával szemben állított követelmények közül az egyik legnagyobb nehézséget jelenti a nagy mennyiségben való tárolás és szállítás. A jelenleg elterjedt és használatban lévő hidrogéntárolási módszerek (nagynyomású palackban, vagy nagyon alacsony hőmérsékleten cseppfolyós formában) így is kiemelkedő óvatosságot és körültekintést igényelnek, és mobil járműben való alkalmazásuk jelenlegi formájukban speciális körülményeket igényel. Az

egyik legnagyobb problémát a hidrogéngáz sűrűsége jelenti: 7%-a a levegőének, és körülbelül 0,01%-a a benzinének. Tehát hiába nagyobb a fűtőértéke a benzinhoz képest, térfogatra vetítve mégis elmarad tőle, hiszen egy ötven literes hidrogénpalackban mindössze 450 gramm hidrogéngáz van (110 atm nyomáson). Ez azt jelenti, hogy egy nagyjából 200 literes üzemanyagtank lenne szükséges, gázfázisú hidrogén üzemanyag esetén⁴⁵. Folyékony állapotú tárolás esetén kisebb térfogatra lenne szükség, azonban a hidrogén folyadék állapotának fenntartásához jelentős energia- és költségráfordításra lenne szükség. Ezen kívül nem elhanyagolhatóak a biztonsági kérdések sem: a hidrogén kezelése szigorú és különleges körültekintést igényel.

3.4.1. Fizikai hidrogéntárolás

Az egyik kézenfekvő (de távolról sem kompromisszum nélküli) módja a hidrogén tárolásának a *tartályokba való sűrítése*. A tárolótartályok általában alumíniumból, üvegszálakból vagy szénszálakból, illetve polimer jellegű mesterséges anyagokból készülnek, és 25 MPa nyomásra van bennük összesűrítve a hidrogén. Ezeket a tartályokat gyakran használják autóiipari célokra is, ekkor azonban új kompozit anyagokat is alkalmaznak, amelyek jelentős tömegcsökkentést tesznek lehetővé. A Daimler-Chrysler sűrített hidrogént alkalmazott az első üzemanyagcellás autó prototípusában, a NECAR 1-ben: az 1994-ben megjelent autó 3500 kg tömegű volt, egy 150 literes üvegszál-alumínium keverék tartály tartalmazta benne a sűrített hidrogént⁴⁶. A később megjelent Ford FCV Hybrid hasonló elven működött⁴⁷.

A hidrogént folyadék formában is lehet tárolni -253°C-os hőmérsékleten. A Daimler-Chrysler 1999-ben megjelent NECAR 4-es prototípusa ezen az elven működik⁴⁸. A NECAR 4 egy kompakt, öt kilogramm kapacitású

kriogén tartályban tartalmazza a hidrogént, valamint eleget tesz a 'zéró emissziós jármű' megnevezés feltételeinek: az egyetlen képződő és távozó termék a víz. A -253°C -os hőmérsékletnek az előállítása és fenntartása természetesen jelentős kihívásokkal jár. Tekintve a tényt, hogy ez a hőmérséklet a hidrogén forráspontja, még egy kicsiny hőcsere is párolgással jár, ami a gáz gyúlékony mivolta miatt balesetveszélyes lehet.

3.4.2 Kémiai hidrogéntárolás

A napenergia által működő fotovoltaiikus eszközök, a szélturbinák és egyéb alternatív módszerek mind ingadozó mennyiségű energia kitermeléséhez vezetnek, ami megteremtette az igényt az energia átmeneti tárolására⁴⁹. A hidrogén egy alkalmas energiahordozó ipari, közlekedési és mindennapi használatban is („hidrogéngazdaság”), és a megújuló energiával való termelése áthidalhatná a korábban említett ingadozásokat⁵⁰. Ebben az esetben az energiatárolás problémája átváltozik a reverzibilis hidrogéntárolás megvalósíthatóságának kérdésévé. Néhány más lehetőség mellett^{51,52}, ez az elképzelés megvalósítható alkalmas kémiai anyagok reverzibilis hidrogénezésével/dehidrogénezésével, mely folyamatok katalizátorokat igényelnek⁵³⁻⁵⁵. Azokat az eszközöket, amelyekben a hidrogénező és dehidrogénező ciklusok (H_2 -töltés és -kisütés) megvalósíthatóak egyszerűen a nyomás változtatásával, hidrogén akkumulátoroknak nevezzük⁵⁶⁻⁶⁸.

A hidrogéntárolás egyik széleskörűen tanulmányozott módszere a hangyasav reverzibilis képződése és (szelektív) bomlása⁶⁹. Számos, hangyasav bontásában igen aktív katalizátor jelent meg a szakirodalomban, mind homogén⁷⁰⁻⁷², mind heterogén fázisban⁷³⁻⁸⁰.

A Papp és munkatársai által előállított vízdoldható *cisz,mer*- $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{mtpmps})_3]$ szelektív katalizátora volt a hangyasav dehidrogénezésének homogén fázisban, a 30°C és 100°C között lejátszódó

reakciók terméke H_2 és CO_2 gáz volt⁷¹. Az egyszerűen előállítható komplex segítségével kiváló, $TOF = 298.000\ h^{-1}$ értéket is elértek, kis mennyiségű $HCOONa$ bázis jelenlétében. A katalizátor aktivitása nem változott öt egymást követő katalitikus ciklus végrehajtásakor. *Albrecht* és munkatársai egy irídium(III) centrumot és egy piridilidén-amin ligandumot tartalmazó katalizátorral értek el $100^\circ C$ -os hőmérsékleten kiemelkedő $280.000\ h^{-1}$ TOF értéket hangyasav homogén fázisú dehidrogénezési reakciójában⁸¹.

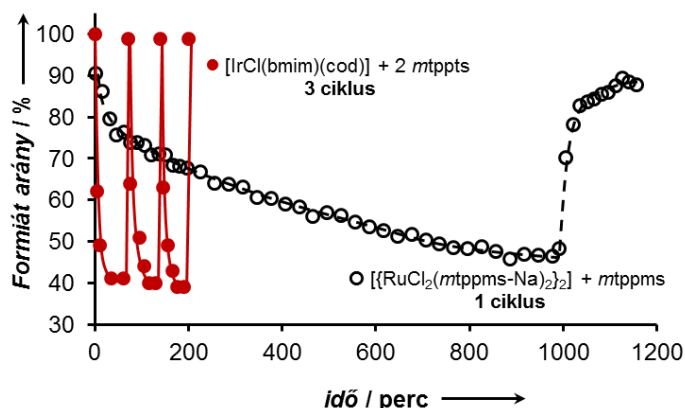
Zhou és munkatársai irídium komplexeket rögzítettek olyan N-tartalmú polimereken, melyek a legtöbb oldószerben oldhatatlanok, és az így előállított heterogén katalizátorokat hangyasav dehidrogénezésében tanulmányozták⁸². Kutatásaik során azt találták, hogy a polimerek morfológiája (részecskeméret, felület) nagyban befolyásolta a katalitikus aktivitást. $Cp^*IrCl_2(ppy)$ komplex alkalmazásakor $TOF = 46.000\ h^{-1}$ eredményt értek el hangyasav dehidrogénezési reakciójában, $90^\circ C$ -os hőmérsékleten (ppy = polipirrol).

A fent tárgyalt reakciókkal ellentétben a gázfázisú CO_2 katalitikus hidrogénezése folyékony hangyasavvá termodinamikailag nem előnyös⁸³. Az oldott H_2 és CO_2 reakciója csak bázikus adalékanyagok jelenlétében vezet magas konverzióhoz⁸⁴⁻⁸⁸, jellemzően alkalmazott bázisok az aminok. Csak nagyon kevés folyamat ismert, ahol jelentős mértékű hangyasavvá alakulás játszódik le bázikus segédanyag hozzáadása nélkül⁸⁹⁻⁹³. Emiatt reverzibilis CO_2 hidrogénezésen/ $HCOOH$ dehidrogénezésen alapuló hidrogéntároló rendszerek csak bázisos adalék hozzáadásával valósíthatóak meg a gyakorlatban; az etanolaminok alkalmazásával működő rendszerek egyre nagyobb figyelmet kapnak a szakirodalomban⁹⁴.

Egyre növekvő érdeklődés övezi a bikarbonát-formiát ciklus koncepcióját, ahol formiát ionok vizes oldata képezi a hidrogénforrást. A folyékony szerves

hidrogénforrásokkal szemben ez az oldat nem gyúlékony. A formiátion vízzel reagálva készségesen alakul az oxidált formává. E folyamat hidrogéngázt eredményez, általában mérsékelt hőmérsékleten. Egyes kutatócsoportok alkálifémek formiátsóinak az alkalmazását javasolják⁹⁵⁻⁹⁷. Bár térfogati alapon a hagyományos hidrogénhordozókhoz képest kevesebb hidrogént képesek tárolni, mégis számos előnnyel rendelkeznek: nem mérgezőek, nem gyúlékonyak, és készségesen váltakoznak hidrogénszegény és hidrogéngazdag forma között 80°C hőmérséklet és 30 bar nyomás alatt. A vizes formiátsók oxidációja hidrogénkarbonátot képez, ami akkor is biztonságosan kezelhető, ha az oxidáció során szuszpenzió képződik (a hidrogénkarbonátok jellemzően kevésbé oldékonyak mint a megfelelő formiátok vizes közegben). A hidrogénkarbonát-formiát ciklus (1) azzal a jelentős termodinamikai előnnyel rendelkezik, hogy a reakció szabadentalpia változása $\Delta G \sim 0$ kJ/mol. Ez azt jelenti, hogy egy ekvimoláris formiát/bikarbonát vizes oldat közönséges körülmények között egyensúly közeli állapotban van, és mérsékelt nyomásnöveléssel és csökkentéssel hidrogént lehet tárolni, illetve felszabadítani.

Bár a kutatócsoportunkban történtek korábbi kísérletek a vizes közegű CO₂ katalitikus hidrogénezésével kapcsolatban is⁹⁸, a későbbiekben sikeres volt a vízben oldott bikarbonát vegyület hidrogénezése heterogén⁹⁹ és homogén katalizátorral¹⁰⁰. Bebizonyították, hogy a bikarbonát katalitikus hidrogénezése és a formiát dehidrogénezése (alkálifémsó formájában) összekapcsolható, és működőképes hidrogén akkumulátor létrehozásához vezet. Két vízoldható komplex, a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms-Na})_2\}_2]$ és $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtpms})]$ ^{57,101} mtpms-Na és mtppts-Na₃ jelenlétében aktív hidrogénező és dehidrogénező katalizátora volt ezeknek a reakcióknak (8. ábra).



8. ábra: Reverzibilis hidrogéntárolás formiát-hidrogénkarbonát rendszerben⁵⁷

$[\text{Ir}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{mtppts}] = 20 \text{ mM}$, $[\text{Ru}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{mtpms}] = 42,5 \text{ mM}$, $[\text{H}^{13}\text{COONa}] = 257 \text{ mM}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 0,5 \text{ ml}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$

Következésképpen, a hidrogén akkumulátor töltési és kisütési folyamata egyszerűen irányítható a hidrogén nyomás változtatásával. Kiemelkedően fontos tulajdonsága a rendszernek, hogy a katalizátort leszámítva a vizes reakcióelegy csak szervesetlen sókból áll, így az akkumulátor hosszú távú működése csupán a katalizátor kémiai stabilitásán múlik.

A kémiai hidrogéntárolás, azaz a hidrogén vegyületek formájában történő tárolásának egyik legfrissebb említésre méltó teljesítménye a japán Eneos olajcég által megtervezett és megvalósított technológia, amely lehetővé teszi, hogy általános olajszállító tankhajók szállítsák a hidrogént közönséges hőmérsékleten¹⁰². Az Eneos cég egy kísérleti üzemet épített fel Brisbane városban, Ausztráliában, amelyben metilciklohexánt (MCH) állítanak elő, amely egy irodalomban már ismert folyékony hidrogéntároló vegyület^{103,104}. Az MCH-t eddig tipikusan tankhajókban tárolt hidrogénből állították elő, toluollal reagáltatva megfelelő körülmények között, erre alkalmas berendezésben. Az Eneos azonban tervezett egy elektrolizáló üzemet, amely víz és toluol reakciójában állítja elő az MCH-t, egy lépésben. A víz az anódon oxidálódik oxigénné, protonokká és elektronokká. A képződő

protonok a katódhoz vándorolnak, és ott a toluollal való reakcióban MCH képződik. Az Eneos úttörő újítása miatt nincs szükség speciális hidrogénszállító tankhajókra, vagy külön berendezésre, mely nagymértékben csökkenti a költségeket. A hidrogént az MCH-ből szabadítják fel a célállomáson Japánban. A jelenlegi elektrolizáló berendezés 150 kilowatt kapacitású, amely az előző prototípus kapacitásának 150-szerese. Az elektrolizálót napenergia működteti, az üzemnek nincs CO₂ kibocsátása, „zöld” hidrogént állít elő. Az üzem 2023 februárjában kezdte meg működését. Az optimális működési körülmények tanulmányozása után a cég egy 5 MW-os elektrolizáló megépítését tűzte ki célul 2026-ig.

A hidrogéntárolással kapcsolatos versenyfutást élesítik a 2020-as években átrendeződött geopolitikai viszonyok Európában, illetve szerte a világban; valamint a riválisok megjelenése, akik maguk is új módszereket fejlesztenek a hidrogén szállítására. 2022-ben a japán Kawasaki Heavy Industries lett az első vállalat, amely sikeresen szállít folyékony hidrogént ultrahideg tároló tankhajók segítségével¹⁰⁵. Az MCH-val ellentétben a folyékony hidrogént már nem kell átalakítani a célállomásra érkezés után.

A német Hydrogenious LOHC Technologies és a holland tankhajó gyártó cég, a Vopak a 2023-as év elején közös bejelentést tett, mely szerint célul tűzték ki a hidrogén környezeti hőmérsékleten való szállításának megvalósítását, és ehhez kapcsolódó üzemek építését az országaikban¹⁰⁶.

4. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek

A komplexek előállításához szükséges kiindulási vegyületet, az $\text{IrCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ -t a Pressure Chemicals-tól vásároltuk.

Az 1-etil-3-metilimidazóliumkloridot (emim.HCl) és az 1-butil-3-metilimidazólium kloridot (bmim.HCl) a Merck szállította. Az emim.HCl-t és bmim.HCl-t vákuumban szárítottam minden felbontás és használat után, és vákuum alatt tároltam, ugyanis ezek a vegyületek megkötik a levegő nedvességtartalmát, és ennek hatására elfolyósodnak.

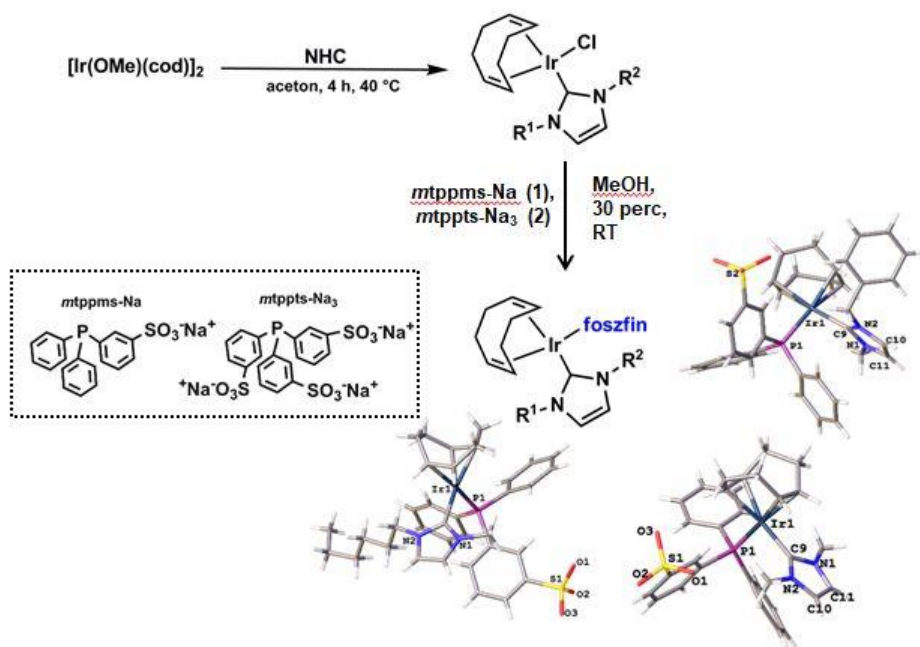
A monoszulfonált (mtppps-Na) és triszulfonált trifenilfoszfin (mtppts-Na₃) előállítása kutatócsoportunkban történt, az irodalomban megtalálható receptúrák alapján¹⁰⁷. A kapott vegyületek ¹H, ¹³C és ³¹P NMR spektruma megegyezett az irodalomban közölt adatokkal.

A hidrogénezési reakciókban használt oldószereket (metanol, toluol) a Sigma-Aldrich, a gázokat (argon, hidrogén) a Linde Kft. szállította. A szubsztrátként alkalmazott fenilacetilént, a difenilacetilént, az 1-hexint és a benzilidénacetont a Sigma-Aldrich-től szereztük be. A CsHCO₃ és CsHCO₂-t az Alfa Aesar GmbH-től vásároltuk.

4.2. Alkalmazott irídium komplex katalizátorok

Az Ir(I)-N-heterociklusos karbén komplexeket Schlenk technika segítségével, a levegő teljes kizárásával szintetizáltam és tisztítottam meg. Az inert atmoszféra létrehozásához argon gázt alkalmaztam.

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 intermedier komplexek előállításával és feldolgozásával¹⁰.



9. ábra: $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtpms})]$ (1) és $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (2) előállítása

A termék tisztaságát ^1H , ^{13}C és ^{31}P NMR módszerrel ellenőriztem. Az ellenőrzésként mért kémiai eltolódás értékek megegyeztek az irodalomban fellelhető adatokkal.

4.2.1. $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ dimer előállítása

A komplexet irodalmi eljárások alapján állítottam elő¹⁰. 10 mmol anyagmennyiségű $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t, a kiindulási szervesetlen irídiumsót argonnal töltött Schlenk edényben feloldottam 12 ml desztillált vízben és 6 ml izopropanolban, majd hozzáadtam 30 mmol 1,5-cikloooktadiént. Az így kapott reakcióelegyet reflux hőmérsékleten 8 órán keresztül kevertettem. Ez idő alatt az oldatban piros színű, szilárd komplex képződött, valamint az oldat felszínén sárga, olajos jellegű fázis jelent meg. A reakcióidő leteltével az

olajos oldatrészt Pasteur pipettával eltávolítottam, majd szűrtem a piros komplexet, hideg metanollal mostam át, és vákuum alatt kiszárítottam.

Kitermelés: 4360 mg (65%).

4.2.2. $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ dimer előállítása

A komplexet irodalmi recept alapján szintetizáltam¹⁰. A fenti módszerrel előállított $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ komplexből 3 mmol anyagmennyiséget, és 9 mmol vízmentes nátrium-karbonátot mértem egy argonnal töltött Schlenk edénybe, majd 20 ml absz. metanolban oldottam az anyagokat. A piros komplex hamar citromsárgára változott a keverés elindításával. Három órás kevertetés után az elegyhez desztillált vizet adtam, majd szűrtem a képződött citromsárga porszerű anyagot. A szűrőn bő mennyiségű desztillált vízzel mostam, majd a legvégén kevés hideg metanollal, és vákuum alatt szárítottam a komplexet.

Kitermelés: 1410 mg (71%)

4.2.3. $[\text{IrCl}(\text{emim})(\text{cod})]$ előállítása

A komplexet az irodalomban leírt recept alapján preparáltam¹⁰. 0,20 mmol szilárd $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ dimert és 0,40 mmol emim.HCl-t bemértem egy argonnal töltött Schlenk edénybe (a lehető leggyorsabban az elfolyósodás elkerülése végett). 20 ml frissen desztillált acetonban oldottam őket. A kezdeti sárga szuszpenzióból kis idő után sötét homogén elegy képződött. Ezt 40°C-os hőmérsékleten négy órán keresztül kevertettem, majd az oldószert vákuumos bepárlással eltávolítottam. A kapott komplexet oszlopkromatográfiásan tisztítottam, diklórmétán és aceton 8:1 arányú elegyével. A kromatográfiás tisztítás után kapott anyagot dietil-éterrel kétszer mostam, majd vákuum alatt szárítottam. Sötétsárga szilárd anyag volt a kapott termék.

Kitermelés: 118 mg (66%)

4.2.4. [Ir(cod)(emim)(mtppps)] (1) és Na₂[Ir(cod)(emim)(mtppts)] (2) előállítása

A komplexek előállítása irodalmi recept alapján történt¹⁰. 0,15 mmol szilárd [IrCl(emim)(cod)] komplexet mértem egy argonnal töltött Schlenk edénybe, és 10 ml metanolban oldottam. A sárga oldathoz 0,15 mmol mtppps Na-sót, vagy mtppts Na-sót adtam hozzá szilárdan, a hozzáöntés után azonnal piros oldat képződött. Teljes beoldódástól számítva 30 percig kevertettem szobahőmérsékleten az elegyet. A reakció végeztével az oldatban kiváló NaCl-t Hyflo[®] Super-Cel[®] szűrési segédanyagon keresztül kiszűrtem, majd az oldószert vákuumos bepárlással eltávolítottam. A piros színű szilárd anyagot dietil-éterrel kétszer mostam, majd vákuum alatt szárítottam és tároltam.

Kitermelés 1-re: 107 mg (85%)

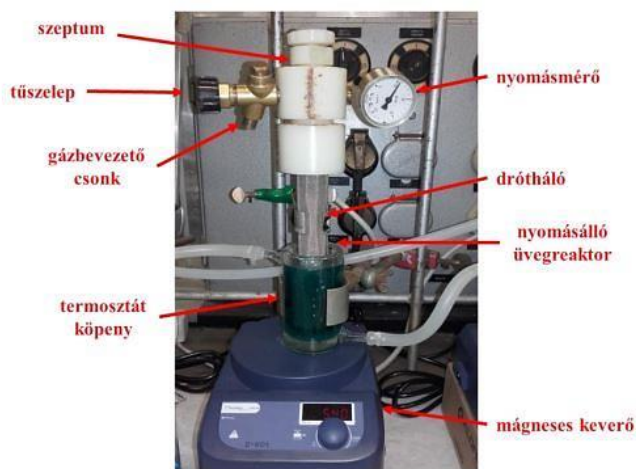
Kitermelés 2 -re: 126 mg (82%)

4.3. Kísérleti módszerek, technikák

4.3.1. Hidrogénezési reakciók kivitelezése batch körülmények között

A hidrogénezési reakciókat részben nyomásálló üvegreaktorban (batch technika), részben pedig hidrogénező mikroreaktorban (áramlásos technika) hajtottam végre.

A nyomásálló reaktor esetén keringető termosztát biztosította a megfelelő és állandó reakcióhőmérsékletet. Az üvegcső egy speciális nyomásmérő feltéttel volt felszerelve, a nyomás pontos beállításának és megőrzésének érdekében, valamint megakadályozta az illékony reakciókomponensek kijutását. A reaktor falára egy dróthálót húzunk, biztonsági okokból (10. ábra).



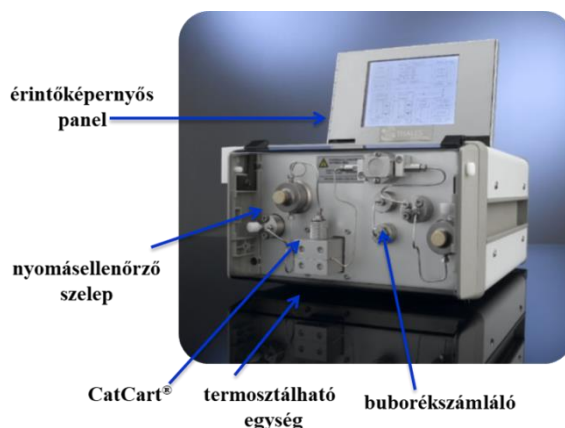
10. ábra: Nyomásálló üvegreaktor (batch reaktor)

Az üvegcsőbe bemértem a szilárd katalizátort, majd vákuum – argon váltogatásával eltávolítottam belőle a levegőt. Az így létrehozott argon atmoszféra alatt hozzáfecskendeztem 1 ml oldószert, melyben előzőleg feloldottam az adott reakcióban hidrogénezendő szubsztátot. Néhány percig kevertetem mágneses keverőn, amíg a szilárd komplex teljesen feloldódott. Majd az argonáramot biztosító csövet elzártam, az argont vákuummal eltávolítottam, és a gázbevezető csomkon keresztül megtöltöttem hidrogén gázzal, ezután termosztált, duplafalú edénybe helyeztem a reakció idejére.

A reakcióidő végén jéggel teli edénybe helyezve befagyasztottam a reakciót, majd kiengedtem a hidrogént. A reakcióelegyet Pasteur pipettában két vattaréteg között lévő magnézium-szulfát rétegen szűrtem át. A reakcióelegy összetételét gázkromatográfiás módszerrel vizsgáltam.

4.3.2. Hidrogénezési reakciók kivitelezése áramlásos körülmények között

Az áramlásos reakciók végrehajtásához az H-Cube[®] folyamatos áramlású hidrogénező mikroreaktort alkalmaztam (11. ábra). Ez egy kis helyigényű, gyors és költséghatékony megoldás hidrogénezési célokra.



11. ábra: ThalesNano Zrt. által tervezett H-Cube[®] áramlásos mikroreaktor

A már említett batch technológiával ellentétben biztonságosan használható laboratóriumi környezetben, mert nincsen szükség robbanásveszélyes hidrogénpalackok használatára, a készülék a gázt víz elektrolízisével maga állítja elő és keveri be a reakcióelegybe (a megfelelő szeleprendszeren történő esetleges kompresszió után). A lejátszódó reakciók egyszerűen irányíthatóak, a reakciókörülmények pedig beállíthatóak az érintőképernyő segítségével.

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, és így kering a rendszerben. Heterogén katalitikus reakciók esetén a rögzített katalizátort katalizátorcsövekbe betöltöttük, a két végét membránréteggel zártuk le, és így helyeztük a reaktorba, ezen keresztül áramolt a szubsztrátum oldata.

A hidrogénezési reakciókat úgynevezett „Controlled” üzemmódban végeztem, amely azt jelenti, hogy a készülék által előállított és bekevert hidrogéngáz nyomása megegyezik a felhasználó által beállított

rendszer nyomással. A dehidrogénezési reakciókat pedig „No Hydrogen” üzemmódban hajtottam végre, ebben az esetben a készülék nem állít elő és kever be hidrogént a keresztülhaladó oldatba.

A reaktort közvetlenül bekapcsolás után, a mérések megkezdése előtt 10-20 percig átmostam az aktuális reakcióhoz alkalmazott oldószerrel. A reakciók befejezése és a mintavételezések után a rendszert legalább egy óráig tiszta oldószerrel mosattam, a szubsztrátvegyületek alapos eltávolítása miatt, mielőtt kikapcsoltam a reaktort.

4.3.3. Dehidrogénezési reakciók kivitelezése és követése gázvolumetriás módszerrel

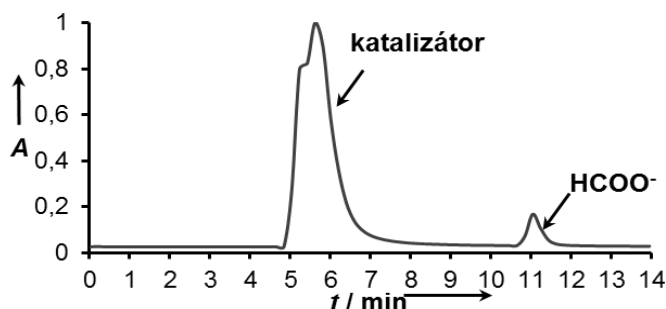
A cézium-formiát vizes fázisú dehidrogénezése során a fejlődő hidrogéngáz mennyiségét gázvolumetriás módszerrel követtem, ezekhez a mérésekhez a gázbürettát összekapcsoltuk az H-Cube[®] hidrogenező reaktorról, melyet dehidrogénezési reakcióknál „No Hydrogen” üzemmódban alkalmaztunk.

A kísérlet előtt egy ballont argonnal töltöttem fel, ez volt az eszköze az inert reakciókörülmények megteremtésének. A termosztátot 100°C-os hőmérsékletre fűtöttem. Az alkalmazott komplex katalizátort szilárd formában bemértem a reakcióedénybe, lezártam. A bürettát vákuum alá helyeztem, majd a zárófolyadék jelre állítása után argonnal töltöttem fel a rendszert a ballomból, az irídium-komplex oxigénérzékenysége miatt. Ezután fecskendővel juttattam be a levegőmentesített desztillált vizet a reakcióedénybe, a komplex oldásának céljából. A dehidrogénezési reakció a cézium-formiát vizes oldatának befecskendezése után indult, az eltelt időt stopperrel mértem, a képződő gáz térfogatát pedig közvetlenül a gázbüretta skáláján követtem.

4.3.4. Vizes fázisú hidrogénezési reakciók analízise folyadékkromatográfiás módszerrel

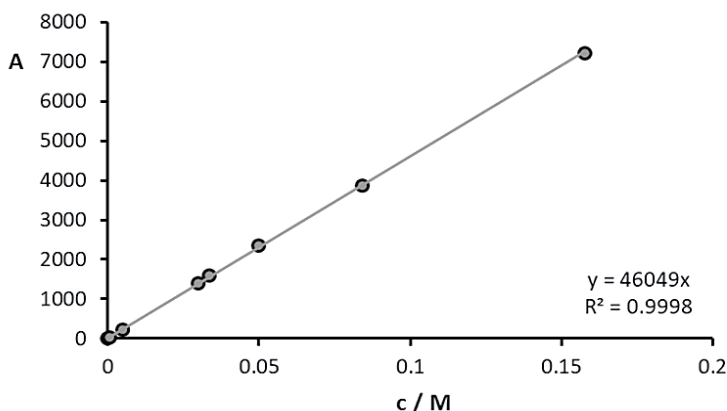
A vizes fázisú minták analízisét AGILENT 1220 INFINITY típusú HPLC készülékkel végeztem. Az elválasztáshoz Supelcogel 610H kolonnát alkalmaztam; 20 μ l térfogatú mintát injektáltam, amely 1 ml/perc sebességgel áramló, 0,1% koncentrációjú vizes H_3PO_4 eluensbe jutott.

A HPLC-vel a bikarbonátból hidrogénezéssel képződő formiát vegyületet detektálhatjuk, valamint következtethetünk belőle a formiát dehidrogénezésnél elbontott formiát mennyiségére (12. ábra).



12. ábra: Reprezentatív reakcióelegy kromatogram

A mintában lévő cézium-formiát koncentrációját kalibrációs egyenes segítségével lehetett meghatározni a területintegrálból (13. ábra).



13. ábra: Formiát kalibrációs görbe

4.3.5. Szerves fázisú hidrogénezési reakciók analízise gázkromatográfias módszerrel

Szerves fázisú hidrogénezési reakciók esetén a reakcióelegy értékeléséhez alkalmazott analitikai módszer a gázkromatográfia volt. Benzilidénaceton esetén az elemzést HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II típusú gázkromatográf készülékkel végeztem, lángionizációs detektor segítségével. A mérésekhez használt kolonna típusa Cyclodex-B volt, mely 30 m × 0,320 mm × 0,25 µm paraméterekkel rendelkezett. Pontosan 1 µl reakcióelegyet injektáltam a készülékbe minden esetben.

Az elválasztásoknál argon vivőgázt alkalmaztam; az injektor, illetve a detektor hőmérséklete 250°C volt. Fűtőprogramot alkalmaztam benzilidénaceton és hidrogénezett származékai esetén, ahol a kolonna tér 100°C hőmérsékletű 3 percig, ezután a hőmérséklet 45°C/perc sebességgel emelkedett, végül a 190°C-ot 3 percen át tartottuk.

A $C\equiv C$ többszörös kötést tartalmazó vegyületek analízisét AGILENT 7890A gázkromatográf, OPTIMA-1 típusú kolonna és lángionizációs detektor alkalmazásával végeztem.

Az elválasztásoknál argon vivőgázt alkalmaztam, az injektor hőmérséklete 250°C, a detektor hőmérséklete 300°C. Fűtőprogram volt szükséges a vegyületek elválasztásához: fenilacetilén és hidrogénezett származékai esetében a kolonna tér hőmérséklete 100°C 3 percig, majd a hőmérséklet 100°C/perc sebességgel emelkedett, végül a 250°C-ot tartottuk 3 percig. Difenilacetilén és hidrogénezett származékainál a kolonna tér hőmérséklete 180°C 10 percen keresztül, majd percenként 70°C-al emelkedett a hőmérséklet és végül 250°C volt 2 percig.

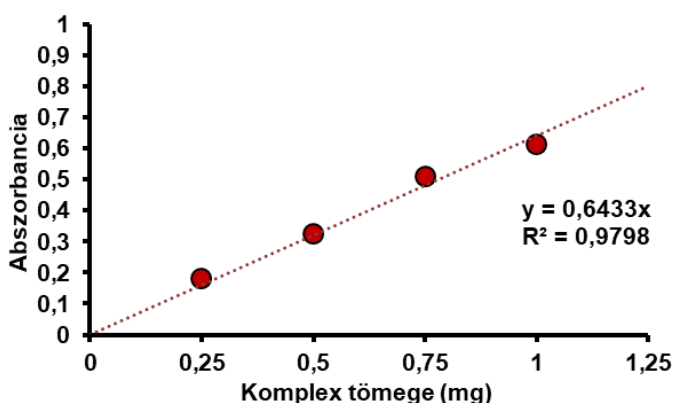
Az **1**-ből kilépő ciklooktadién molekulát Dr. Kiss Attila segítségével, Skyray 6800 típusú GC-MS készüléken azonosítottuk (Debreceni Egyetem, Szerves Kémiai Tanszék).

4.3.6. Rögzített Na₂[Ir(cod)(emim)(mtppts)] (2**) előállítása és jellemzése**

A **2** komplex heterogenizálását számos alapvázú és részecskeméretű anioncserélő gyantán elvégeztem. Az ioncserélő gyantákat a rögzítés előtt minden esetben előkezelttem: háromszor mostam 0,01M NaOH oldattal, háromszor 0,01 M HCl oldattal, majd végül háromszor desztillált vízzel, ezután a kezelt gyantát alaposan kiszárítottam, és exsikkátorban tároltam.

A méréseket spektrofotometriásan, inert mérésre alkalmas küvettában, argon atmoszféra alatt végeztem, Shimadzu UV-1700 típusú spektrofotométer alkalmazásával. 50 mg előkezelt gyantát mértem egy kvarcküvettába, gumiszeptummal lezártam, és argonáram alá helyeztem két fecskendő segítségével. Ehhez adtam 5 mg **2** komplex 2 ml oxigénmentesített vízzel készült oldatát. A lezárt küvettát rázás nélkül spektrofotométerbe helyeztem, majd felvettem az első spektrumot. Ezután a küvettát alaposan összeráztam, és 4 percenként rögzítettem az oldat spektrumát, minden esetben összerázza a tartalmát előtte.

Az előállított heterogén katalizátorok stabilitását savas-lúgos közegű leoldási kísérletekkel teszteltem. Ehhez 30 mg – 30 mg katalizátort mértem reakcióedényekbe, majd azokat lezárás után oxigénmentesítettem. Egyik felükhöz 2,5 ml 0,1 M NaOH, másik felükhöz 2,5 ml 0,1 M HCl oxigénmentesített oldatot fecskendeztem, majd DITABIS MHR 13 típusú hűtő-fűtő rázógépből 1 órán keresztül kevertettem az elegyet. A reakcióidő lejártával az oldatba kioldódó komplex mennyiségét spektrofotometriásan, kalibrációs görbe segítségével ellenőriztem (14. ábra).



14. ábra: Spektrofotometriás leoldási kísérletek kalibrációs görbéje

A rögzített katalizátorok szerkezetét IR és RAMAN spektroszkópiás módszerekkel tanulmányoztuk, valamint a felszínükről, és a hidrogén hatására végbemenő színváltozásokról 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 Olympus BX41 konfokális optikai mikroszkóphoz 3 megapixeles kamera kapcsolódott, a RAMAN méréseket pedig Horiba HR Labram Evo mikroszkóppal végezték.

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

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Doktori munkám során kétféle Ir(I)-komplex, az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (**1**) és $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (**2**) katalitikus aktivitását vizsgáltam különféle, vizes és szerves fázisú homogén katalitikus hidrogénezési reakciókban. Elsősorban a **1** aktivitását 2 ekvivalens mtppts - Na_3 jelenlétében tanulmányoztam cézium-formiát vizes fázisú dehidrogénezésében, és az így képződő cézium-bikarbonát hidrogénezésében, áramlásos reaktor és gázbürettás rendszer alkalmazásával. A **2** komplexet pedig különféle hordozókon heterogenizáltam, és a kapott rögzített katalizátort többféle módszerrel jellemeztem és hidrogénezési reakciókban teszteltem, batch és áramlásos körülmények között egyaránt, különös tekintettel annak stabilitására és élettartamára.

5.1. Homogén fázisú, vizes alapú hidrogénezési és dehidrogénezési reakciók

A Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén működő Homogén Katalízis Kutatócsoport évek óta foglalkozik a vizes közegű kémiai hidrogéntárolás elméletével és gyakorlati megvalósításával. Hidrogén akkumulátorok kialakítására nyújthat megoldást az általunk tanulmányozott hidrogéntároló ciklus, amely hangyasav helyett az abból levezethető alkálifémsókon, a formiát típusú vegyületeken alapszik. A nátrium-formiát dehidrogénezésén alapuló hidrogénfejlesztés már bizonyítottan sikeresen végrehajtható irídium-NHC-foszfin típusú komplex katalizátorokkal, kiemelkedő aktivitással⁵⁷. Az így képződött nátrium-hidrogénkarbonát egyszerűen visszaalakítható a kiindulási formiát sóvá mindössze nyomás alá helyezéssel, tehát a megfelelő katalizátor a körfolyamat mindkét irányát sikeresen végrehajtotta.

Korábbi mérések igazolták, hogy a kutatócsoportban elsőként szintetizált **1** komplex alkalmas a formiát-hidrogénkarbonát ciklus mindkét oldalának katalizálására. Doktori munkám egyik fő céljává tűztem ki ennek a körfolyamatnak a tanulmányozását áramlásos körülmények között. Egy folyamatos áramlású reaktorban történő reakciónál kritikus fontosságú, hogy az oldott fázisban lévő szubsztrátok, illetve katalizátorok ne váljanak ki szilárd formában a reaktor kis keresztmetszetű csöveiben, eltömítve és akár tönkretéve azokat. Köztudott, hogy a periódusos rendszerben lefelé haladva az alkálifémek sóinak vízzoldékonysága nő, így áramlásos rendszerben történő kísérleteimhez a cézium-formiátot választottam szubsztrátként (CsHCO_3 oldhatósága 20°C -on $67,77 \text{ g}/100 \text{ ml}$, NaHCO_3 oldhatósága 20°C -on $9,6 \text{ g} / 100 \text{ ml}$).

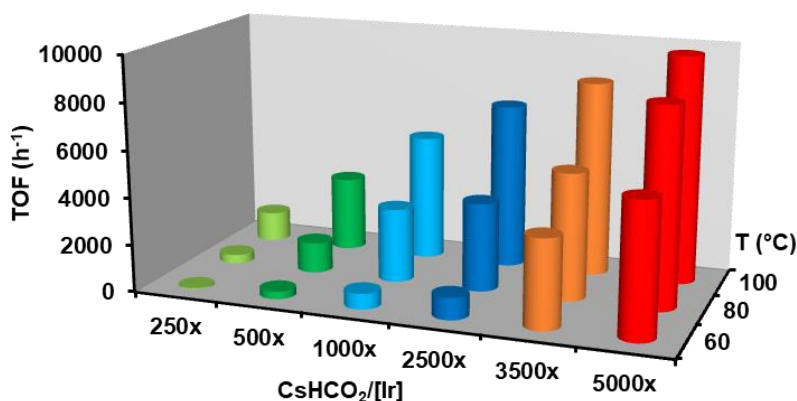
További érvek is szólnak a cézium-formiát használata mellett a fent említett hidrogéntároló körfolyamatban. Korábbi NMR kísérletek azt mutatták, hogy a nátrium-hidrogénkarbonát bár készségesen hidrogéneződik formiáttá, a ciklus másik irányában, nátrium-formiát bontásánál a reakció jelentősen lelassul, és zárt térben körülbelül 40:60%-os hidrogénkarbonát-formiát egyensúly áll be⁵⁶. Ez azt jelenti, hogy a névleges hidrogéntároló kapacitás közel felét lehet valójában felhasználni. Cézium-formiát esetében ennél lényegesen jobb arány érhető el: az egyensúly 10:90% konverzióaránynál jelentkezik, így az elméleti hidrogéntároló kapacitás 90%-át lehet hasznosítani. A felsorolt érvek alapján tehát az áramlásos reaktorban történő hidrogénezési kísérleteim szubsztrátjául a cézium-hidrogénkarbonátot, illetve a cézium-formiátot választottam.

5.1.1. Cézium-formiát dehidrogénezése

A hidrogéntároló körfolyamat két iránya közül először a a cézium-formiát dehidrogénezési reakcióját tanulmányoztam, H-Cube[®] áramlásos

hidrogénező reaktorban, különféle hőmérséklet, áramlási sebesség paraméterek, és szubsztrátfelesleg alkalmazása mellett. A reakciók légköri nyomáson játszódtak le minden esetben.

A 15. ábrán a reakció hőmérsékletfüggéséből az látható, hogy az **1** komplex 2 ekvivalens $mtppts\text{-Na}_3$ jelenlétében hatékony katalizátora a dehidrogénezési reakciónak. Különösen magas hőmérsékleten a katalizátor nagy formiátfelesleggel is megbirkózik: 100°C-os hőmérsékleten, 5000-szeres felesleg esetén a 10.000-et is eléri az óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) értéke.



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

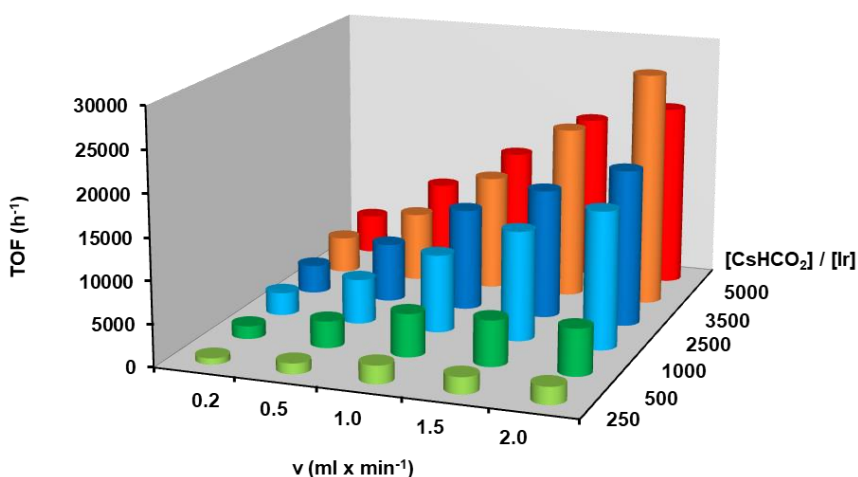
[1] = ■ 0,025; ■ 0,05; ■ 0,1; ■ 0,25; ■ 0,35; ■ 0,5 mM;

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

[CsHCO₂] = 0,1 M; V(H₂O) = 50 mL.

Az áramlásos reaktor alkalmazása lehetőséget adott az áramlási sebesség reakcióra való hatásának vizsgálatára is. Hat különböző mennyiségű szubsztrátfelesleget tartalmazó oldatot engedtem át a reaktoron, az áramlási sebességet 0.2 és 2.0 ml/min érték között változtattam, minden esetben mintát vettem a reaktorból távozó oldatból.

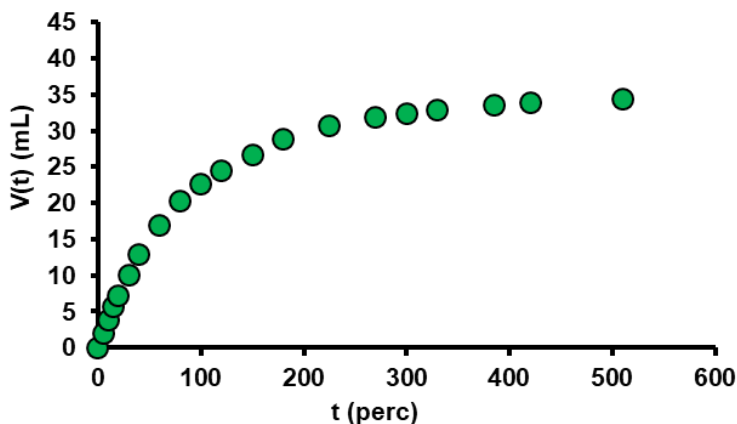
A vártak megfelelően nagyobb konverziót kaptam, ha alacsonyabb sebességgel haladt át a szubsztrátoldat a felfűtött reaktoron, és kisebbet, ha gyorsabban. Azonban a konverziókat TOF értéké átszámítva, tehát az átalakult szubsztrát mennyisége mellett a tartózkodási időt is figyelembe véve, arra az eredményre jutottam, hogy az alkalmazott katalizátor nagy áramlási sebesség mellett, még nagy szubsztrátfelesleg esetén is kiváló TOF értékkel, igen hatékonyan képes dehidrogénezni a formiátot áramlásos reaktorban (16. ábra).



16. ábra: Vizes cézium-formiát oldat dehidrogénezésének áramlási sebesség és szubsztrát felesleg függése áramlásos reaktorban.

[CsHCO₂] = ■ 0,025; ■ 0,05, ■ 0,1, ■ 0,25, ■ 0,35, ■ 0,5 M;
 [1] = 0,1 mM; [mtppts-Na₃]/[Ir] = 2; V(H₂O) = 50 mL; T = 100 °C.

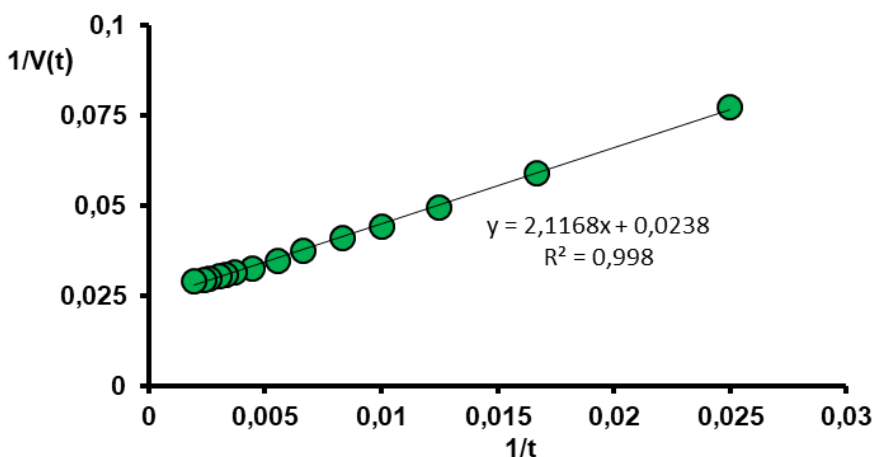
További vizsgálatok során a reaktort gázbürettához csatlakoztattam, és a cézium-formiát oldatát a reaktoron való áthaladás és dehidrogénezés után folyamatosan visszavezettem a kiindulási oldatot tartalmazó termosztált „tárolóedénybe”, a reakció során fejlődő hidrogént pedig a bürettában fogtam fel, így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



17. ábra: Cézium-formiát dehidrogéneződésének időbeli követése.

$[\text{CsHCO}_2] = 0,081\text{M}$; $[\mathbf{1}] = 0,1\text{mM}$; $[\text{mtppts}] = 0,2\text{mM}$; $V(\text{H}_2\text{O}) = 25\text{ml}$.

Látható a 17. ábrán, hogy az idő és a reakció előrehaladtával a cézium-formiát egyre lassabban dehidrogéneződik, a hidrogénfejlődés telítési görbe jellegű tendenciát mutatott. HPLC analízissel értékeltük a formiát mennyiségét a reakció előtt és után, a mérések szerint a 8 és fél órás reakcióidő alatt a formiát 89%-a dehidrogéneződött.

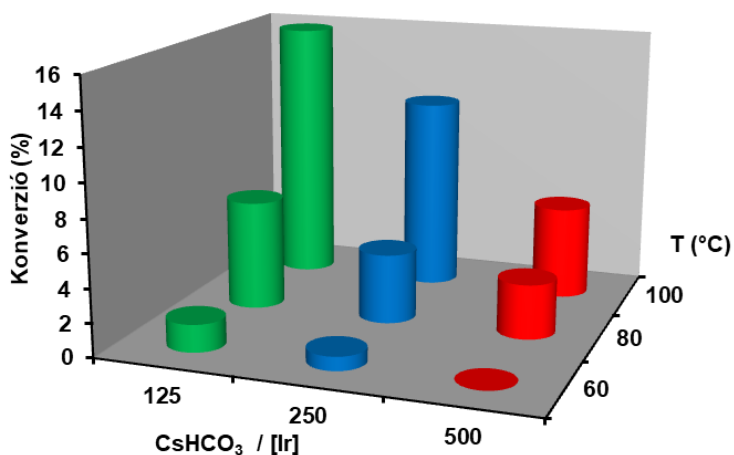


18. ábra: Cézium-formiát dehidrogénezés telítési görbéjének linearizálása

Ha a telítési görbét linerizáljuk, tehát a térfogat és eltelt idő reciprokát ábrázoljuk, kiszámíthatjuk az elméleti maximális fejlődő hidrogéntérfogatot. A kapott egyenes elméletben az y tengelyt $1/V(t)_{\max}$ értéknél metszette, ezáltal kiszámítható volt belőle az elméleti maximális hidrogéntérfogat, mely esetünkben 42 cm^3 -nek adódott (18. ábra). Ehhez viszonyítva a mért 35 cm^3 hidrogéntérfogatot, az elméleti konverzió 83%-nak adódott. Ez az érték jól megközelíti a HPLC analízissel kapott értékünket.

5.1.2. Cézium-hidrogénkarbonát hidrogénezése

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 (19. ábra).



19. ábra: Cézium-hidrogénkarbonát hidrogénezésének hőmérsékletfüggése

[1] = ■ 0,4; ■ 0,1; ■ 0,067 mM;

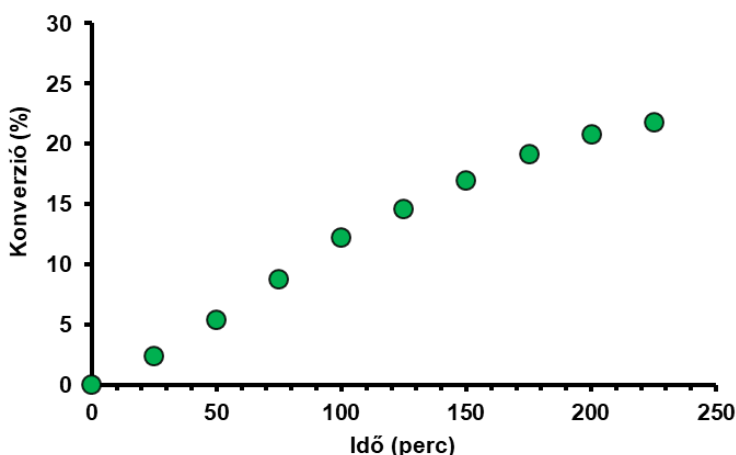
[mtpts] = ■ 0,8; ■ 0,2; ■ 0,134 mM;

[CsHCO₃] = 0,05 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. 100°C-os hőmérsékleten, 90 bar hidrogénnyomás alatt, 125-szörös szubsztrátfeleslegnél 16%-os konverziót értem el.

Cézium-hidrogénkarbonát hidrogénezését vizsgáltam a több órás folyamatban, recirkulációs módszerrel. Ebben az esetben a reaktorhoz közvetlenül nem kapcsoltam gázbürettát, mivel a reakció a hidrogént nem a gázbürettából nyerte, hanem a reaktorból, víz elektrolízisével. Így a szubsztrát oldatot a reaktoron való keresztülhaladás után a kiindulási oldatot tartalmazó termosztált tárolóedénybe” vezettem vissza, a konverziót pedig HPLC analízissel követtem.



20. ábra: Cézium-hidrogénkarbonát hidrogénezési reakciójának időbeli lefutása

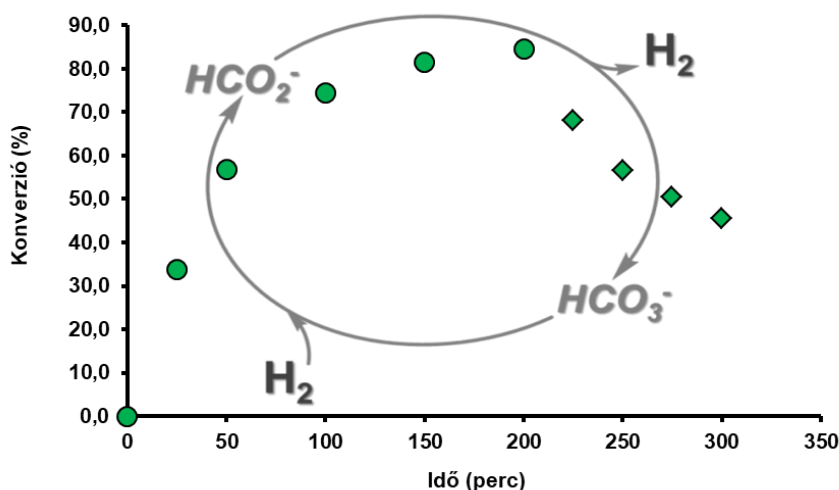
$[\text{CsHCO}_3] = 50 \text{ mM}$; $[1] = 0,05 \text{ mM}$; $[\text{mtppts-Na}_3]/[\text{Ir}] = 2$; $V(\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ mL}$;

$v = 1,0 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$; $p(\text{H}_2) = 90 \text{ bar}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$.

3 és fél órás recirkuláció alatt 22%-os konverzió érhető el, amely kiemelkedő, annak figyelembe vételével, hogy a reakció a reaktor csupán egy kis térfogatú, fűtött részletében játszódik le (20. ábra).

5.1.3. Formiát-hidrogénkarbonát katalitikus ciklus vizsgálata

A két reakció külön tanulmányozása után kísérletet tettem a hidrogéntároló körfolyamat egy mérésen belüli végrehajtására és vizsgálatára. A katalitikus ciklust korábban már sikeresen megvalósították zárt rendszerben, az általam is alkalmazott **1** komplex katalizátorral.



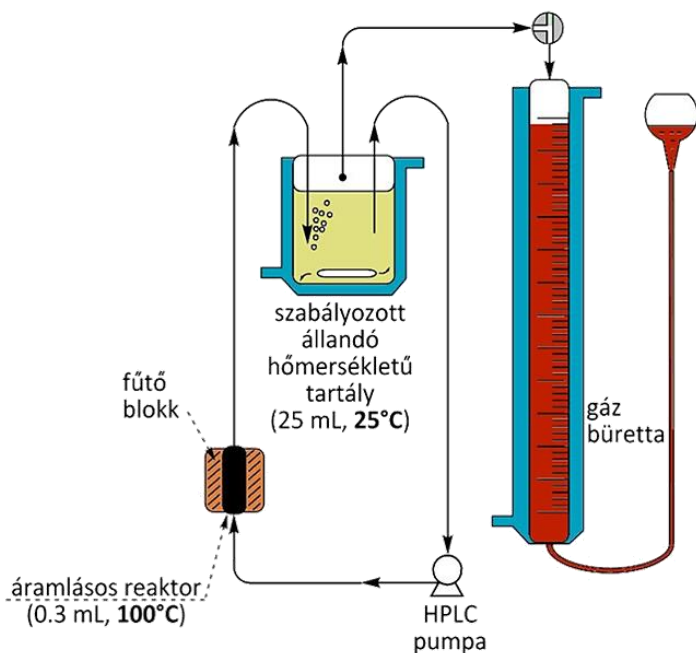
21. ábra: Hidrogénkarbonát hidrogénezése formiáttá, majd a képződött formiát dehidrogénezése hidrogénkarbonáttá, áramlásos körülmények között, nyílt rendszerben.

$[\text{CsHCO}_3]/[\mathbf{1}] = 75$; $[\text{mtpps-Na}_3]/[\mathbf{1}] = 2$; $V(\text{H}_2\text{O}) = 25 \text{ mL}$; $P(\text{H}_2) = 90 \text{ bar}$ (0-200 min) vagy 1 bar (200-300 min), $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $v = 1,0 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$.

A 21. ábrán látható az általam nyílt rendszerben, áramlásos reaktorban kivitelezett kísérlet, ahol a reakcióelegyet folyamatosan keringettem a felfűtött hidrogénező reaktorban. A reakcióedényből periodikusan mintát vettem, és HPLC módszerrel analizáltam. A feltüntetett körülmények mellett a hidrogénkarbonát fokozatosan formiáttá hidrogéneződött, a konverzió elérte a 85%-ot 200 perc alatt. Ezen a ponton a hidrogén nyomását 90 bar-ról 1 bar-ra csökkentettem, és az oldatot tovább keringettem a rendszerben, ugyanazon

a hőmérsékleten és ugyanazzal az áramlási sebességgel. A nyomás csökkentése a formiát dehidrogénezését eredményezte, közel 50%-os konverzióval 100 perc alatt.

További kísérleteim során a fejlődő hidrogén térfogatát gázbürettás módszerrel követtem. Ebben az esetben az áramlásos reaktort összekötöttem a termosztált „tárolóedénnyel” és egy gázbürettával, a 22. ábrán látható séma szerint.

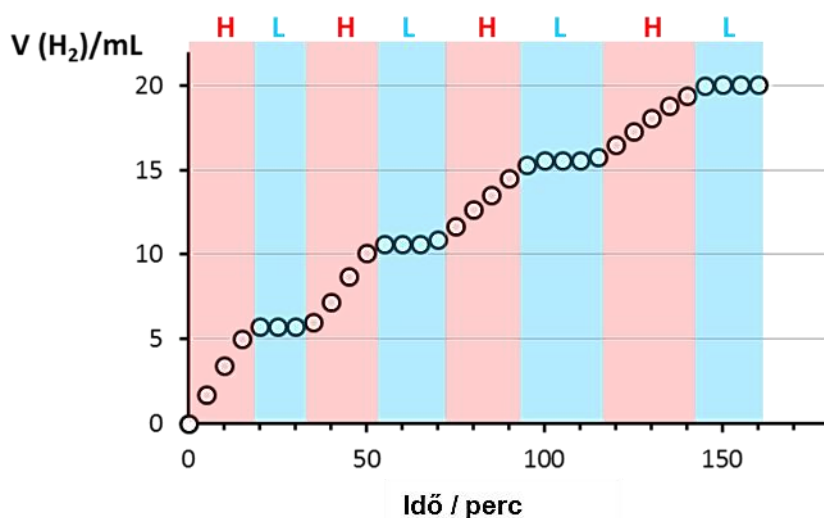


22. ábra: Az összekapcsolt áramlásos reaktor és gázbüretta sematikus ábrája

A gázbüretta és a tárolóedény ugyanazzal az állandó hőmérséklettel rendelkezett a reakció alatt. Érdeemes megjegyezni, hogy a tárolóedény térfogata közel 66-szorosa a reaktor fűtött egységének térfogatának.

Kísérleteim során azt találtam, hogy a reakció gyorsan lejátsszódik 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.

Mindezek értelmében a reaktor hőmérsékletének változtatása 100 és 25°C között lehetővé tette gázfázisú hidrogén fejlesztésének igény szerinti elindítását és megállítását (23. ábra). Ennek a lehetőségnek nagy jelentősége lehet mozgó berendezéseknél (például egy járműnél), ahol a hidrogén ellátásnak dinamikusan igazodnia kell a betáplálási igényekhez. Azt is megfigyeltük, hogy a reakcióelegy hőmérséklete az edényben nem növekedett jelentősen, még hőmérsékletszabályozás hiányában sem, a kapillárisokon áthaladó oldat természetes lehűlése elegendő volt ahhoz, hogy a reakcióedény szobahőmérsékletű maradjon.



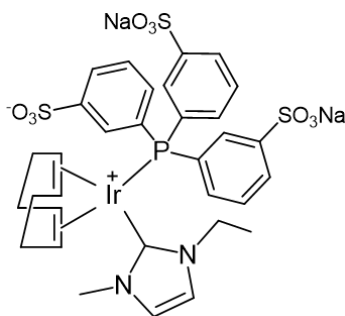
23. ábra. Hidrogén fejlődése váltakozó magas (100°C, **H**) és alacsony (25°C, **L**) hőmérséklet tartományban, hőmérséklet által vezérelt cézium-formiát dehidrogénezésben.

$[\text{CsHCO}_2] = 0,081 \text{ M}$; $[\mathbf{1}] = 0,1 \text{ mM}$; $[\text{mtppts-Na}_3]/[\text{Ir}] = 2$; $V(\text{H}_2\text{O}) = 25 \text{ mL}$;
 $v = 2,0 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$, $T = 100^\circ\text{C}$ (**H**) vagy 25°C (**L**).

5.2. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (2) rögzítése ioncserélő gyantákon

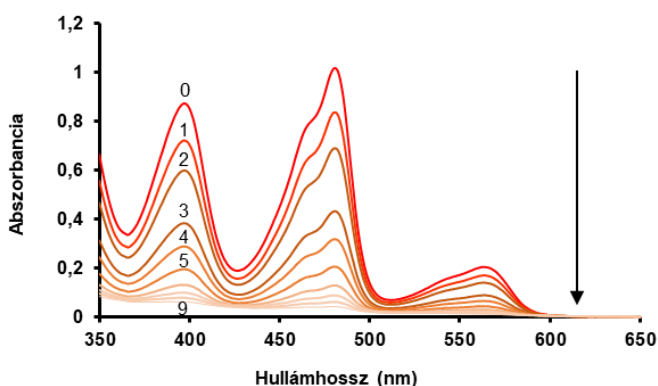
Egy oldható, ionos töltéssel rendelkező fémkomplex heterogenizálásának egyik lehetősége a szilárd ioncserélővel való reakciója. A hordozó tulajdonságai (szerves vagy szervetlen, természetes vagy mesterséges anyag) nagy hatással lehetnek a rögzített fémkomplex katalitikus aktivitására és tulajdonságaira. A makroporózus szerkezetű ioncserélők nagy kiterjedésű hasznos felülettel rendelkeznek, kiváló cserepontot biztosítanak nagyméretű ionoknak, és robosztus, erős gyöngyöket képeznek, amelyek rendkívül ellenállóak lehetnek változatos hőmérsékleti- és nyomás körülmények között¹⁰⁸. Többek között ezen tulajdonságuk miatt érdemes egy homogén fázisban aktív katalizátort ilyen típusú hordozón rögzíteni és aktivitását tesztelni.

Doktori munkám során a **2** komplexet (24. ábra) heterogenizáltam különféle kereskedelmi forgalomban kapható, anioncserélő típusú hordozókon. Tanulmányoztam a heterogenizált katalizátorok stabilitását és katalitikus aktivitását egyszerű szerves modellvegyületek hidrogénezési reakcióiban (alkinek, benzilidénaceton), ugyanis ezekről a vegyületekről már ismert, hogy készségesen hidrogéneződnek a homogén fázisú **2** komplex jelenlétében¹⁰.



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

A 2 komplex immobilizálását hat különféle, kereskedelmi forgalomban elérhető, szilárd ioncserélő hordozón kíséreltem meg. A Molselect DEAE-25 és a DEAE-Cellulose kristályos szerkezetű, dextrán- és cellulóz alapú anioncserélők, dietil-aminoetil csoportokkal funkcionálizálva. A Relisorb QA405/EB polimetakrilát típusú mátrixszal rendelkezik, míg a DIAION HPA25, Amberlite IRA-900 és Lewatit MonoPlus MP 500 polisztirol-divinilbenzol vázas anioncserélők. Az utóbbinak négy ioncserélő kvaterner ammónium funkciós csoportja van. A szerkezetben adódó különbségek miatt több tulajdonságukban is eltérnek a fenti hordozók egymástól: változatos a részecskeméretük, bázicitásuk, ioncserekapacitásuk, melyek mind hozzájárulnak a képződő heterogén katalizátor viselkedéséhez.



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

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

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

Mind a hat kiválasztott anioncserélő 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 25. ábra mutatja be az abszorbancia fokozatos időbeli

csökkenését 2 oldatának Lewatit MonoPlus MP 500 típusú hordozóval való kölcsönhatásában.

Az ioncserélők jellemzése és a rögzítési, valamint leoldási kísérletek adatai az 1. táblázatban láthatóak. A cellulóz és dextrán alapvázú anioncserélőkön nagyon gyorsan rögzült a komplex, de az így képződő heterogenizált katalizátorok nem mutattak jó stabilitást a leoldási vizsgálatok során. Valószínűsíthető, hogy a tercier amin funkciós csoportjaik miatt, amelyek általában kevésbé stabilak drasztikusabban változó pH mellett. Ezzel szemben a szintetikus polimer alapvázú hordozók, különösen a keresztkötéses polisztirol mátrixszal rendelkezők, kevésbé készségesen, de sikeresen rögzítették a komplexet. Közülük a makroporozus Lewatit MonoPlus MP 500 ioncserélőn rögzített katalizátor kiemelkedő stabilitást mutatott savas és bázikus körülmények alatt, mindössze 1%-os leoldódással 0,1 M foszforsav oldatban, és 4%-os leoldódással 0,1 M nátrium-foszfát oldatban. A makroretikuláris szerkezetű Amberlite IRA 900 is hatékonyan és erősen rögzíti a komplexet, mindössze kevéssel elmaradva a Lewatit MonoPlus MP 500 mögött a leoldódási kísérletekben.

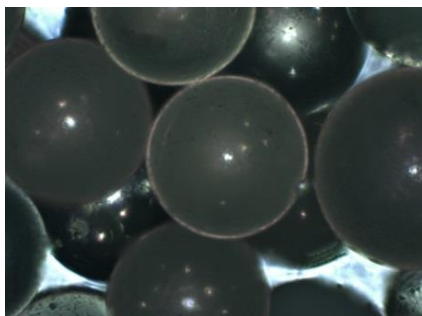
1. táblázat: 2 komplex anioncserélőkön való heterogenizálásának, és a savas-bázikus közegű leoldódásának spektrofotometriás vizsgálata

Hordozó szerkezete	Név	Rögzítés	Leoldódás (%)	
		Időtartam (perc)	0,1 M H_3PO_4	0,1 M Na_3PO_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

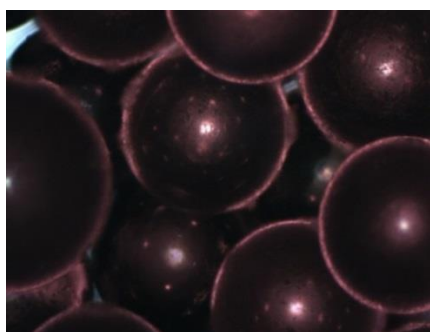
Rögzítés: $m(2) = 5$ mg, $m(\text{hordozó}) = 50$ mg, $V(\text{H}_2\text{O}) = 2$ ml, $T = \text{RT}$.

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

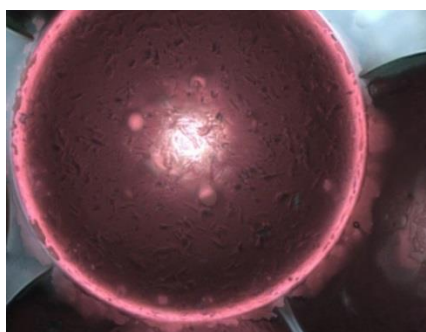
A piros színű 2 kötődése a sárga színű Lewatit MonoPlus MP 500 hordozóhoz piros színű gyöngyöket eredményez, ami lassan sárgára színeződik hidrogén atmoszféra alatt. Ezt jól szemléltetik a 26. ábrán látható optikai mikroszkópos felvételek.



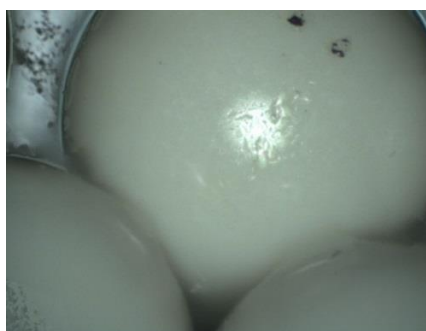
(a)



(b)

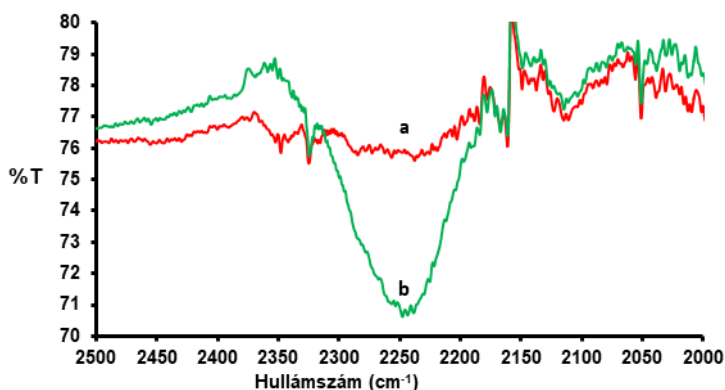


(c)



26. ábra. Optikai mikroszkópos felvételek:
(a) Lewatit MonoPlus MP 500 anioncserélő, levegőn
(b) 2 x Lewatit MonoPlus MP 500, H₂ előtt, levegőn
(c) 2 x Lewatit MonoPlus MP 500, H₂ való kezelés után

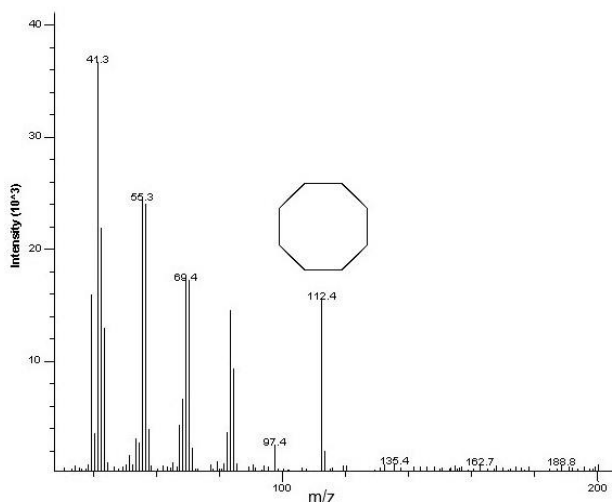
Ugyanez a színváltozás figyelhető meg a szilárd **2** és 1 bar hidrogén reakciójában is, amely folyamatot infravörös spektroszkópiás módszerrel tanulmányoztam. Az IR spektrumokban a 2249 cm^{-1} hullámszámnál található csúcs abszorbanáciájának növekedését figyeltem meg, ami az Ir-H terminális hidrid komplexek egyik karakterisztikus rezgése (27. ábra).



27. ábra: **2** komplex infravörös spektruma

(a) — hidrogénezés előtt, (b) — 1 bar H_2 után

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 (28. ábra): az elegy kromatogramjában megjelenik a hidrogénezett termék, a ciklooktán ($m/z = 112.4$).



28. ábra: Ciklooktán GC-MS detektálása **2** komplexszel végzett hidrogénezésben, metanol oldószerben.

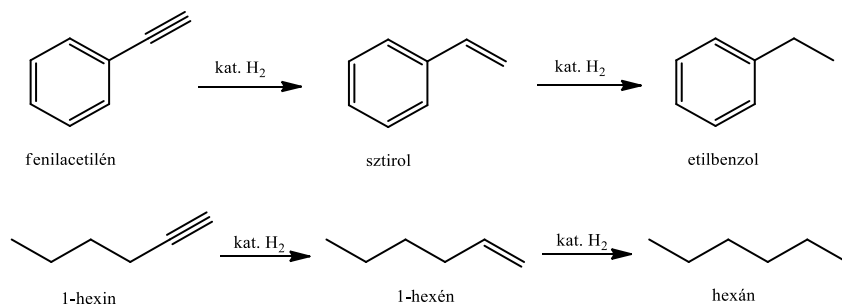
5.3. Szerves fázisú katalitikus hidrogénezési reakciók $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ x Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátorral

A Lewatit MonoPlus MP 500 hordozón rögzített katalizátort választottam a heterogenizált komplex aktivitásának és szelektivitásának tanulmányozásához alkinek és α,β -telítetlen ketonok hidrogénezésében, áramlásos reakciókörülmények között. A Lewatit MonoPlus MP 500 típusú ioncserélőn immobilizált katalizátor kiemelkedően teljesített a korábbi leoldási vizsgálatok során, kvaterner amin típusú funkciós csoportjával ionos kötéssel stabilan rögzíti a **2** komplexet. Divinilbenzollal térhálósított polisztirol mátrixszal rendelkezik, ez a szintetikus váz széles pH és hőmérséklet tartományban stabilis.

A kísérleteket megelőzően batch körülmények között vizsgáltam az oldott és heterogenizált Ir-komplex katalitikus tulajdonságait, és összevetettem azokat. Továbbá levulinsav γ -valerolaktonná való vizes fázisú hidrogénezését szintén tanulmányoztam hasonló körülmények között.

5.3.1. Szerves fázisú batch hidrogénezési reakciók oldott és heterogenizált fázisú $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ komplexszel

A 2 aktív katalizátora fenilacetilén és 1-hexin hidrogénezésének homogén metanolos oldatban (29. ábra), enyhe reakciókörülmények között.



29. ábra: Fenilacetilén és 1-hexin katalitikus hidrogénezése

A fenilacetilén 10 bar H_2 nyomáson már 50°C -os hőmérsékleten 100% konverzióval alakult át, míg az 1-hexin ugyanezen hőmérsékleten 90%-ban hidrogéneződött (2. táblázat). 5°C -on és 20°C -on mindkét szubsztrátból elsősorban a részlegesen hidrogénezett termék képződött (sztirol és 1-hexén). A legnagyobb szelektivitást 20°C -os hőmérsékleten figyeltem meg (2. táblázat, 2. és 8. adatsor), azonban nagyobb hőmérsékleten kizárólag a teljesen hidrogénezett termékek (etilbenzol, hexán) képződtek a reakciókban.

Fenilacetilén hidrogénezésének időbeli vizsgálatánál (30. ábra) 20°C hőmérsékleten azt tapasztaltam, hogy az első 60 percben a sztirol koncentrációja a termékelegyben lassan csökkent 84%-ról 75%-ra (ezzel párhuzamosan növekedő etilbenzol koncentrációval), azonban az alkin teljes hidrogéneződése után, a sztirol gyors hidrogéneződése játszódott le (40% etilbenzol a 90. percnél). Ebből arra következtethettünk, hogy alkin szubsztrát jelenlétében az elsődlegesen redukált termék (sztirol) további hidrogénezése gátolt, habár teljes inhibíciót a hidrogénezésben nem tapasztaltam egy esetben sem.

2. táblázat. Fenilacetilén és 1-hexin hidrogénezése homogén katalitikus reakcióban **2** hatására, illetve heterogén katalitikus reakcióban **2** × Lewatit MonoPlus MP 500 rögzített katalizátorral.

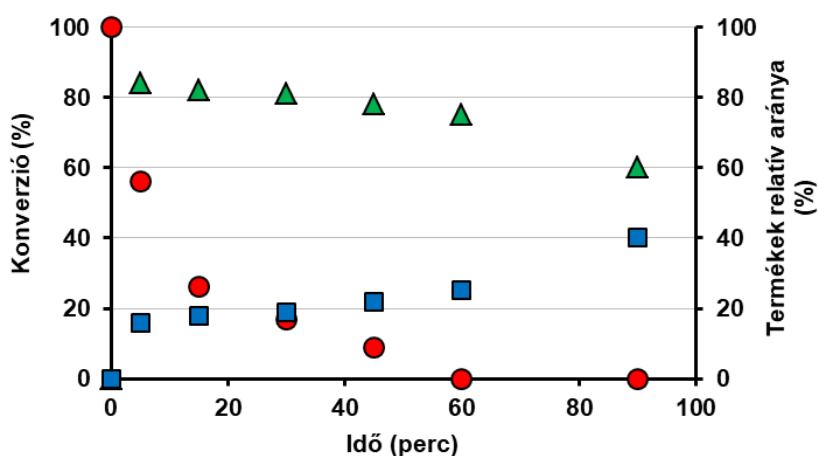
Sor	Katalizátor ^a	Szubsztrát	T/°C	Konverzió (%)	Termékek ^b	
					A/%	B/%
1	H	Fenilacetilén	5	74	75	25
2	H	Fenilacetilén	20	82	85	15
3	H	Fenilacetilén	50	100	0	100
4	H	Fenilacetilén	80	100	0	100
5	S	Fenilacetilén	20	35	75	25
6	S	Fenilacetilén	50	90	85	15
7	S	Fenilacetilén	80	100	10	90
8	H	1-hexin	20	42	82	18
9	H	1-hexin	50	90	23	77
10	H	1-hexin	80	93	4	96
11	S	1-hexin	50	10	82	18
12	S	1-hexin	80	82	55	45

Reakciókörülmények: $n(\text{szubsztrát}) = 1,0 \text{ mmol}$; $n(\mathbf{2}) = 0,01 \text{ mmol}$; $p(\text{H}_2) = 10 \text{ bar}$; oldószer: metanol; $V = 1,0 \text{ mL}$; reakcióidő = 1 h.

^aKatalizátor: **2** homogén oldatban (H), vagy Lewatit MonoPlus MP 500 hordozóra rögzítve reakcióelegyben (S). ^bTermékek relatív koncentrációi a végső reakcióelegyben, %. A: sztirol (1-7), 1-hexén (8-12); B: etilbenzol (1-7), hexán (8-12).

Ez a jelenség gyakran megfigyelhető alkinek hidrogénezésénél, és azzal magyarázható, hogy az alkin erősebben kötődik a katalizátorhoz, mint az alkén termék^{109,110}. Az adatokból $\text{TOF} = 100 \text{ h}^{-1}$ érték számítható, ami azt bizonyította, hogy a katalizátor igen aktív volt még 20°C-os hőmérsékleten is.

A Lewatit MonoPlus MP500 hordozón rögzített katalizátor nagyon hasonló katalitikus tulajdonságokat mutatott. A konverziók valamivel alacsonyabbak voltak, mint a homogén fázisú reakciókban (2. táblázat, 5. és 2. adatsor, valamint 11. és 9. adatsor), valószínűleg a diffúziós korlátok miatt.



30. ábra. Fenilacetilén (●) hidrogénezésének időbeli lefolyása, és a képződő sztirol (▲) és etilbenzol (■) aránya, homogén **2** által katalizált batch reakciókban.

[fenilacetilén] / [2] = 100, $p(\text{H}_2)$ = 10 bar, T = 20°C, oldószer = metanol.

Optimális körülmények között 82%-nál nagyobb szelektivitások voltak megvalósíthatóak a részleges hidrogénezés irányában (6. és 11. adatsor), azonban magasabb hőmérsékleteken a teljesen telített termékekké való hidrogénezés meghatározóvá vált.

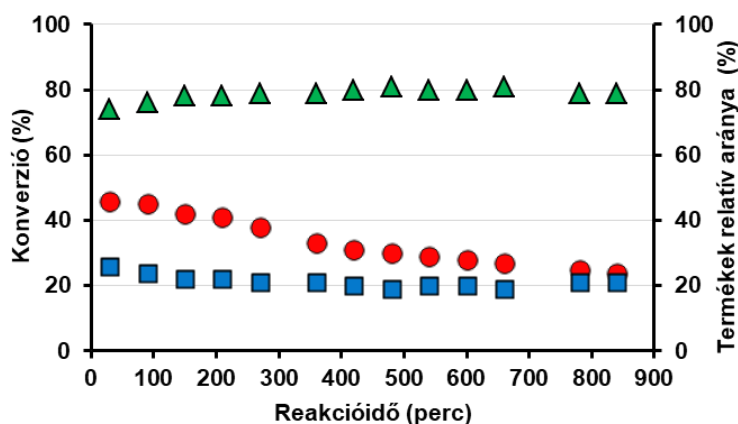
Érdemes megjegyezni, hogy a hidrogén reaktorba való beengedése után a katalizátor oldat, illetve heterogén esetben a katalizátorgyöngyök színe azonnal sárgává vált, és nem változott a színük a reakciók alatt. A homogén reakcióelegyek színe nem változott meg 100% konverzió elérése után, és ugyanezt tapasztaltam a hordozón rögzített katalizátorok esetében is. A rögzített katalizátor újrahasznosíthatóságát nem vizsgáltam batch reakciókban, azonban a későbbiekben látható lesz, hogy flow reakciókban stabil és robusztus katalizátorként viselkedett hosszú reakcióidők alatt is.

5.3.2. Szerves fázisú katalitikus hidrogénezés $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})] \times \text{Lewatit MonoPlus MP 500}$ katalizátorral áramlásos reaktorban

5.3.2.1. Fenilacetilén és difenilacetilén hidrogénezése

A metanolban oldott fenilacetilén és difenilacetilén hidrogénezését heterogenizált $2 \times \text{Lewatit MonoPlus MP 500}$ katalizátor jelenlétében, H-Cube[®] mikrofluidikai hidrogénező reaktorban is vizsgáltam.

A 31. ábrán látható a fenilacetilén hidrogénezésének konverziója, valamint a termékeloszlás a reakcióidő függvényében. A kezdetekben tapasztalt 46%-os konverzió 24%-ra csökken a reaktor 14 órás folyamatos használata után, míg a sztirol-etilbenzol arány közel 80:20 marad körülbelül 7 óra után (74:26 volt a kísérlet kezdetén). A reakció egy fixágyas áramlásos reaktorban játszódott le, így az adott kísérleti körülmények között a 46%-os konverzióból $\text{TOF} = 43140 \text{ h}^{-1}$ számítható ($\text{TOF} = \text{elreagált szubsztrát anyagmennyisége} / (\text{katalizátor anyagmennyisége} \times \text{idő})$)¹¹¹.

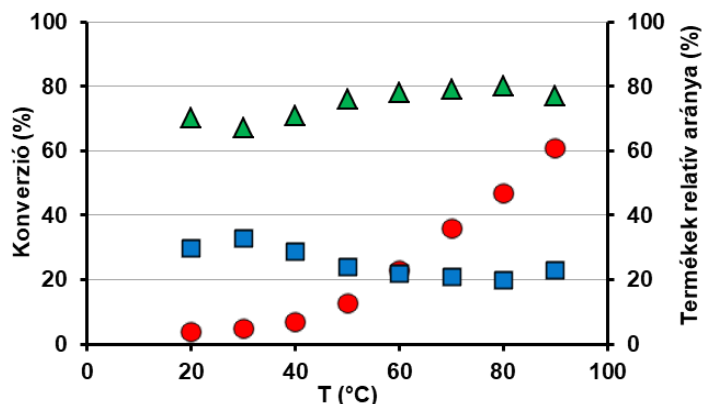


31. ábra. Fenilacetilén (●) hidrogénezésének időbeli lefolyása, és a képződő sztirol (▲) és etilbenzol (■) aránya, heterogén $2 \times \text{Lewatit MonoPlus MP 500}$ által katalizált áramlásos reakciókban.

[fenilacetilén] = 0,05 M, [2] = 200 mg, $p(\text{H}_2) = 20 \text{ bar}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $v = 0,5 \text{ ml/min}$, oldószer = metanol.

A bemutatott kísérletekhez hasonlóan Joó és munkatársai difenilacetilén hidrogénezését valósították meg H-Cube[®] áramlásos reaktorban, Lewatit MonoPlus MP 500 ioncserélő gyantán rögzített $[{\text{RuCl}_2(\text{mtpmms})_2}_2]$ katalizátorral¹¹². Kísérleteiket úgynevezett ‘impulzus’ üzemmódban végezték: 1 ml szubsztrátoldatot injektáltak a reaktor oldószeráramába, majd a katalizátort tiszta oldószerrel mosták reakciók között. Húsz reakciót végeztek ugyanazzal a katalizátorral, tehát 20 ml szubsztrát oldat áramolt át a katalizátoron, és 12%-os konverziócsökkenést figyeltek meg ebben a periódusban. Az általam végzett kísérletekben a reaktort úgynevezett ‘folyamatos’ üzemmódban működtettem: a hidrogénnel kevert szubsztrát oldat megszakítás nélkül áramlott át a reaktoron, az abból való távozási ponton vettem mintákat meghatározott időnként, majd gázkromatográfiás módszerrel analizáltam őket. A 14 órás működési idő alatt 420 ml fenilacetilén oldat haladt át a katalizátoron ahol hidrogéneződött, 20-szor több mint a hivatkozott munkában. 25%-os konverziócsökkenést tapasztaltam, azonban a katalizátor megőrizte a katalitikus aktivitásának jelentős részét a hosszú kísérlet után is.

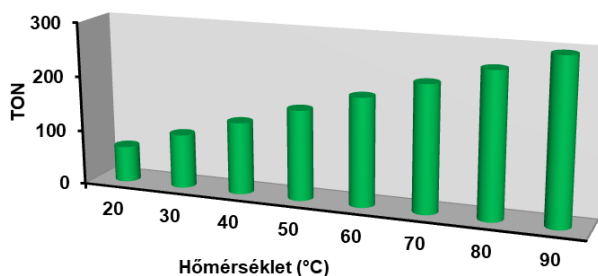
Fenilacetilén metanolban történő hidrogénezési reakciói azt mutatták, hogy a heterogenizált komplex kifejezetten aktív és hatékony katalizátora a reakciónak. Figyelemre méltó, hogy a hidrogénezési reakció még 20°C-on is végbement, 4%-os konverzióval. A konverzió értéke a növekvő hőmérséklettel arányosan emelkedett, 61%-os konverziót eredményezve 90°C-on (32. *ábra*). Ez kiemelkedő eredménynek mondható, tekintve hogy az áramlásos reaktor sajátosságai miatt a szubsztrátoldat kevesebb, mint egy percet tölt a rögzített katalizátoron. A fő reakciótermék a sztirol volt, azonban a telített etilbenzol is jelen volt a termékelegyenben.



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

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

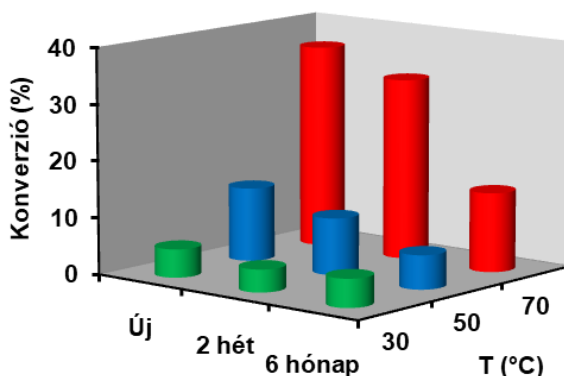
Az előbbi reakcióban kapott konverzióértékeket TON-é átszámolva azt kaptam, hogy alacsony, 20°C-os hőmérsékleten 66 a kapott katalitikus ciklusszám, 90°C-os hőmérsékleten pedig 296 (33. ábra).



33. ábra: Számított TON értékek fenilacetilén hidrogénezésének hőmérséklet függésében, heterogén 2 × Lewatit MonoPlus MP 500 által katalizált áramlásos reakciókban.

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

A rögzített katalizátor stabilitásának és újrahasznosíthatóságának tanulmányozása céljából végrehajtottam ugyanezen reakciót két hét rendszeres használat után, majd végül hat hónappal a legelső használat után (34. 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.



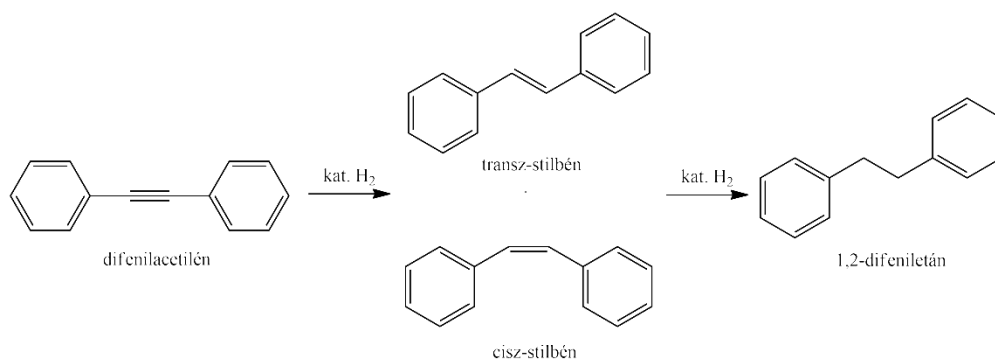
34. ábra: Fenilacetilén katalitikus hidrogénezése új 2 × Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátorral, 2 hét és 6 hónap használat után, H-Cube[®] áramlósos reaktorban.

[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 × Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátor jelentős stabilitása hidrogénezési reakciókörülmények között egy előnyös tulajdonság, összehasonlítva az oldott fázisú analógjaival. Buriak és munkatársai széleskörűen tanulmányozták az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NHC})(\text{foszfin})\text{X}]$ típusú komplexek stabilitását ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{PF}_6, \text{BARF}$), és kimutatták, hogy ezek a komplexek elveszítették az aktivitásukat már az első hidrogénezési reakció után^{8,9}. A dezaktiváció alapos vizsgálata után azt állapították meg, hogy azt hidrid hidas szerkezetű iridium dimer, trimer komplexek és klaszter hidridek képződése okozta. Hasonló jellegű dezaktivációs jelenséget figyeltek meg vízben oldható alkénsavak vizes fázisú hidrogénezésénél is, mely javarészt gátolható

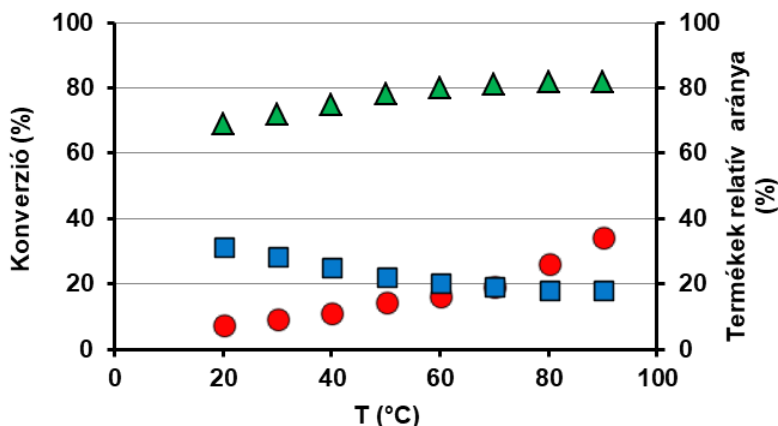
volt erősen koordináló kétfogú ligandumok (pl. oxálsav) alkalmazásával. Valószínűsíthető, hogy a 2 molekulák kötődése az ioncserélő hordozón megakadályozta az Ir(I)-hidrid klaszterek képződését, és ezáltal hosszútávon megtartott katalitikus aktivitáshoz vezetett. A felszíni kötőhely izoláció ilyen jellegű előnyös tulajdonságait már ftalocianin ligandumos fémkomplexek mint oxidációs katalizátorok esetében is megfigyelték¹¹³.

A rögzített irídium katalizátor sikeresen katalizálta difenilacetilén hidrogénezését is (35. ábra). A konverziók kisebbek voltak, mint a fenilacetilén reakciók esetében, azonban ez egy általános jelenség a láncközi alkineknel a láncvégi alkinekhez viszonyítva. Teljesen telített terméket, difeniletánt nem lehetett kimutatni a termékelegyekben, csak a részlegesen telített izomerek, a *cisz*- és *transz*-stilbén voltak jelen a reakció végén az oldatban. A *cisz*- és *transz*-stilbének festékeknek és optikai fehérítőknek fontos prekurzorai.



35. ábra: Difenilacetilén katalitikus hidrogénezése

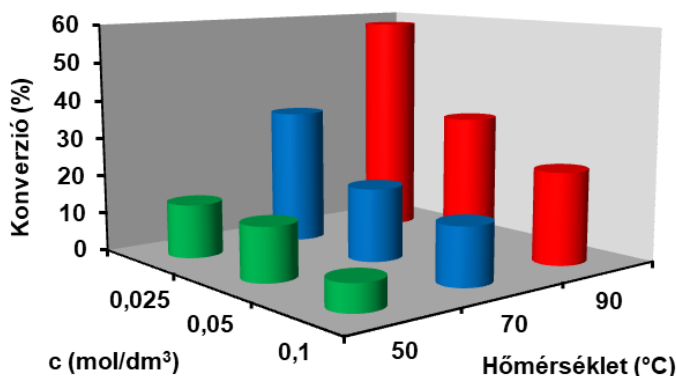
A hőmérséklet növelése a *cisz*-izomer képződésének kedvez, melynek aránya 69%-ról (20°C) 82%-ra (90°C) nőtt. Ugyanezt a jelenséget figyelték meg Joó és munkatársai a rögzített $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ által katalizált reakcióban: áramlásos reaktorban a *cisz*-stilbén képződése volt a kedvezményezett a difenilacetilén hidrogénezési reakcióiban.



36. ábra. Difenilacetilén (●) hidrogénezésének hőmérséklet függése, és a képződő *cisz*-stilbén (▲) és *transz*-stilbén (■) aránya, heterogén 2 × Lewatit MonoPlus MP 500 által katalizált áramlásos reakciókban.

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

Kísérletet tettem a reakció paraméterek optimalizálására annak érdekében, hogy szelektíven *cisz*-stilbént nyerjek a difenilacetilén hidrogénezése során (36. ábra). Számos szubsztrát koncentráció, hidrogénnyomás, hőmérséklet és áramlási sebesség érték tesztelése alapján azt állapítottam meg, hogy bár megvalósítható volt 90%-os szelektivitás a *cisz*-stilbén képződésére 20 bar hidrogén nyomás alatt és 90°C -os hőmérsékleten, azonban a kis mennyiségű *transz*-stilbén kiküszöbölésére alkalmas reakció paramétereket még nem sikerült azonosítani.



37. ábra: Difenilacetilén katalitikus hidrogénezése H-Cube[®] áramlásos reaktorban 2
× Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátorral.

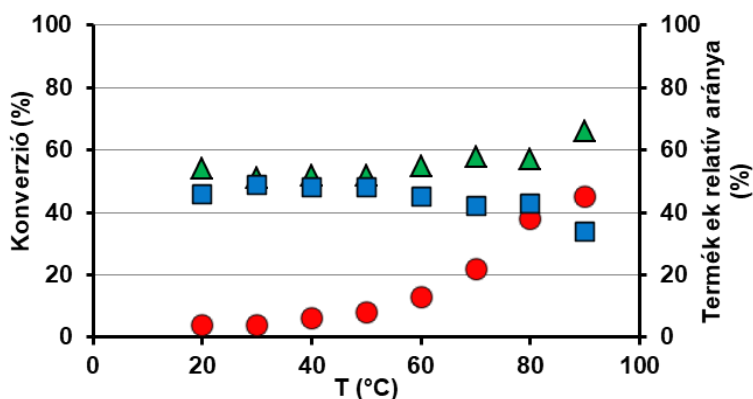
[difenilacetilén] = 0,025; 0,05; 0,1 M, $m(2 \times \text{Lewatit MonoPlus MP500}) = 200$ mg,
 $p(\text{H}_2) = 60$ bar, $T = \blacksquare 50, \blacksquare 70, \blacksquare 90^\circ\text{C}$, $v = 1,0$ ml/min, oldószer = toluol.

A termékek aránya és a konverzió általánosságban függetlennek mondható az áramlási sebességtől, és csak kevésbé függött a hidrogén nyomás értékétől.

Tanulmányoztuk a *cisz-transz* izomerizáció lehetőségét a reakcióelegyben. *Cisz*- és *transz*-stilbént külön hidrogéneztem batch reakciókban $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ katalizátorral. A reakciók elhanyagolható mértékben mutattak átalakulást egyik izomerből a másikba (0,3% konverzió *cisz*-stilbénnél, 1,0% konverzió *transz*-stilbénnél), amely azt jelentette, hogy az izomerizáció jelensége a difenilacetilén hidrogénezés közben jelentéktelen. Összességében az eredmények azt mutatták, hogy bár a nyomnyi *transz*-stilbént a reakcióelegyben nehéz kiküszöbölni az általam használt reakciókörülmények mellett, a heterogenizált katalizátorral 90%-os szelektivitással *cisz*-stilbén nyerhető difenilacetilénből magas hőmérséklet és nyomás alkalmazásával.

5.3.2.2. 1-hexin hidrogénezése

Alifás telítetlen modellvegyület, 1-hexin hidrogénezését tanulmányoztam heterogénizált $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátorral. A reakció egyik fő terméke az iparilag jelentős lineáris 1-hexén: a HDPE (high-density polyethylene) polietilén gyártás során 2-4%-ban 1-hexén ko-monomert használnak.



38. ábra. 1-hexin (●) hidrogénezésének hőmérséklet függése, és a képződő 1-hexén (▲) és hexán (■) aránya, heterogén $2 \times$ Lewatit MP MonoPlus MP500 által katalizált áramlásos reakciókban.

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

A kísérletek azt mutatták, hogy a katalizátor eredményesen hidrogénezi az 1-hexin szubsztrátot (38. ábra). Alacsony hőmérsékleteken az 1-hexén és a hexán közel egyforma mértékben képződik. A növekvő hőmérséklet azonban kedvez az 1-hexén képződésének. A nyomás növelése kevésbé befolyásolta a termékarányt a reakcióelegyben, kis mértékben növelte a hexán arányát.

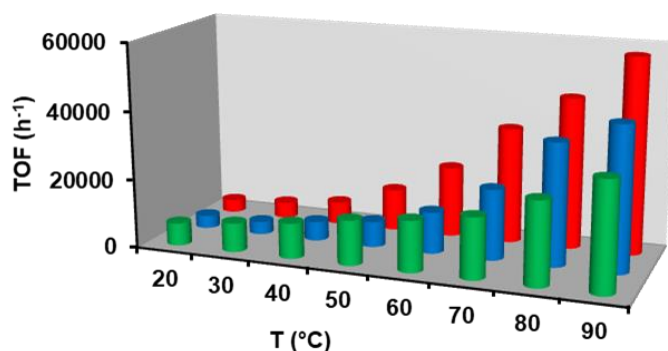
Összehasonlító hidrogénező reakciókat hajtottam végre homogén fázisú 2 komplexszel, 10 bar H_2 nyomáson, üvegreaktorokban (batch reakció), így információt nyerve a szelektivitásban és aktivitásban való különbségről homogén és heterogén fázisban (3. táblázat).

3. táblázat: Homogén és heterogén 2 komplex katalitikus aktivitásának összehasonlítása batch reakciókban.

Homogén fázisú reakciók			
$n(1\text{-hexin}) = 1 \text{ mmol}$, $n(\text{kat}) = 0,01 \text{ mmol}$, $p = 10 \text{ bar}$			
$T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	Konverzió (%)	1-hexén	Hexán
20 (1 h)	42	82	18
20 (2 h)	84	78	22
50 (1 h)	90	23	77
80 (1 h)	93	4	96
$n(\text{fenilacetilén}) = 1 \text{ mmol}$, $n(\text{kat}) = 0,01 \text{ mmol}$, $p = 10 \text{ bar}$			
$T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	Konverzió (%)	Sztirol	Etilbenzol
5 (0.5 h)	69	80	20
5 (1 h)	74	75	25
5 (2 h)	92	75	25
20 (1 h)	82	85	15
50 (1 h)	100	0	100
80 (1 h)	100	0	100
Heterogén fázisú reakciók			
$n(1\text{-hexin}) = 1 \text{ mmol}$, $n(\text{kat}) = 0,01 \text{ mmol}$, $p = 10 \text{ bar}$			
$T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	Konverzió (%)	1-hexén	Hexán
50 (1 h)	10	82	18
80 (1 h)	82	55	45
$n(\text{fenilacetilén}) = 1 \text{ mmol}$, $n(\text{kat}) = 0,01 \text{ mmol}$, $p = 10 \text{ bar}$			
$T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	Konverzió (%)	Sztirol	Etilbenzol
20 (1 h)	35	75	25
50 (1 h)	90	85	15
80 (1 h)	100	10	90

A homogén katalizátor aktívabb konverzió tekintetében, valószínűleg a heterogén rendszerekben fellépő tömegátadási korlátok hiánya miatt. A

rögzített komplex azonban kedvezett a részlegesen telítetlen termékek (sztirol, 1-hexén) képződésének, főleg alacsony hőmérsékleten. Ez egy nagyon előnyös tulajdonság, mert gyakran csak a félig telített termékekre van igény. Továbbá a heterogenizált katalizátorok kiváló stabilitása is 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 (39. ábra).



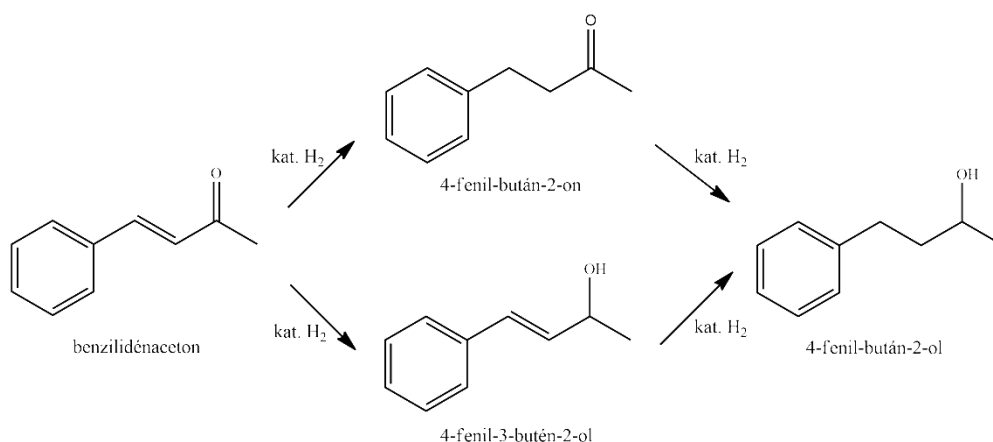
39. ábra: TOF értékek $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 által katalizált difenilacetilén (■), 1-hexin (■) és fenilacetilén (■) hidrogénezési reakciókra H-Cube[®] áramlásos reaktorban.

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

5.3.2.3. Benzilidénaceton kemoselektív hidrogénezése

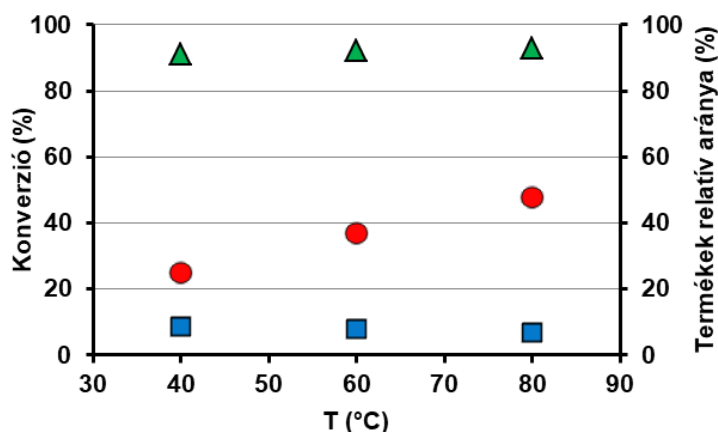
Egy ideális katalizátor mellett, hogy újrahasznosítható és tartós, alkalmas kemoselektív hidrogénezés végrehajtására változatos funkciós csoportok jelenlétében. A $\text{C}=\text{C}$ kötés, illetve a $\text{C}=\text{O}$ kötés szelektív hidrogénezése a másik jelenlétében kiemelkedő fontosságú feladat mind a laboratóriumban, mind az iparban. Az úgynevezett α,β -telítetlen ketonok (például az akrilsav, a

maleinsav, a kalkon) hidrogénezési és polimerizációs reakcióiban iparilag jelentős vegyületek képződnek. A 2 × Lewatit MonoPlus MP 500 hidrogénezésben mutatott kemoselektivitásának vizsgálatához egy egyszerű α,β -telítetlen ketont, a benzilidénacetont választottam modellvegyületnek (40. ábra).



40. ábra: Benzilidénaceton katalitikus hidrogénezése

A rögzített **2** hatékony, és közel szelektív katalizátora a benzilidénaceton hidrogénezésének. 20 bar hidrogénnyomás alatt és 80°C-os hőmérsékleten, a reakció fő terméke 93%-os szelektivitással a 4-fenil-bután-2-on, amely azt jelenti, hogy a katalizátornak erős C=C kötés preferenciája van a C=O kötés hidrogénezésével szemben (41. ábra). A karbonilcsoport hidrogénezésével keletkező 4-fenil-3-butén-2-ol minden esetben kevesebb mint 1%-át tette ki a reakcióelegynek. Ez azt jelentette, hogy a heterogenizált **2** komplex alkalmas lehet szelektív, C=C telítetlen kötés hidrogénező katalizátornak a megfelelő reakciókörülmények között.



41. ábra. Benzilidénaceton (●) hidrogénezésének hőmérséklet függése, és a képződő 4-fenil-bután-2-on (▲) és 4-fenil-bután-2-ol (■) aránya, heterogén $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 által katalizált áramlásos reakciókban.

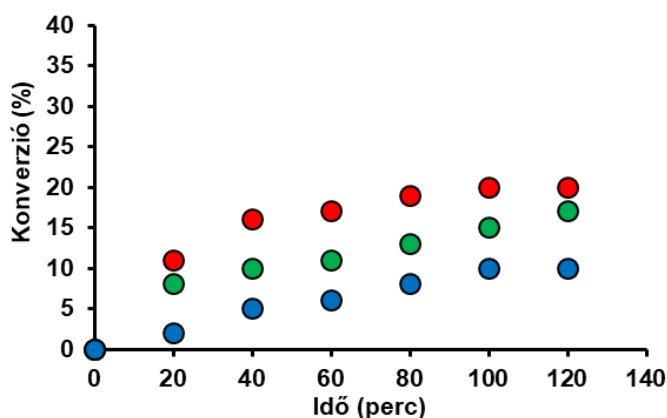
[benzilidénaceton] = 0,05 M, $m(2 \times \text{Lewatit MonoPlus MP500}) = 200 \text{ mg}$, $p(\text{H}_2) = 20 \text{ bar}$,
 $T = 40\text{--}80^\circ\text{C}$, $v = 1,0 \text{ ml/min}$, oldószer = toluol.

5.4. Vizes fázisú katalitikus hidrogénezési reakciók $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})] \times \text{Lewatit MonoPlus MP 500}$ katalizátorral

A heterogenizált $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 komplex bizonyította kiváló aktivitását és stabilitását a fent ismertetett szerves fázisú hidrogénezési modellreakciókban. A homogén fázisú komplex azonban vizes közegben, semlegestől eltérő pH-jú oldatokban is eredményes katalizátora hidrogénezési reakcióknak, illetve hidrogéntároló körfolyamatnak. Célom volt a korábban már ismertetett formiát-hidrogénkarbonát átalakuláson alapuló hidrogéntároló körfolyamatot a következőkben a rögzített komplexszel is megkísérelni, vizsgálni az ioncserélőn heterogenizált komplex viselkedését, aktivitását vizes cézium-formiát oldatban.

5.4.1. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ $\times$ Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátor stabilitása vizes CsHCO_2 oldat dehidrogénezési reakciójában

A heterogenizált komplex tulajdonságainak vizsgálatát vizes oldatban először fűthető rázógépből vizsgáltam, inert atmoszféra alatt. Argonáram alatt párhuzamos reakciókban a katalizátorgyöngyökre cézium-formiát vizes oldatát fecskendeztem, majd 50°C-os hőmérsékletű rázógépből kevertettem a reakcióelegyet. Két órán át 20 percenként mintát vettem HPLC analízishez. A reakció végén a katalizátorgyöngyökről az oldatot eltávolítottam, argon alatt lezártam a reakcióedényt éjszakára, és másnap, illetve harmadnap megismétltem a teljes reakciót (42. ábra).



42. ábra. Heterogén $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 újrahasznosításának vizsgálata cézium-formiát dehidrogénezési reakciójában rázógépből, első nap (●) második nap (●) és harmadik nap (●).

$[\text{CsHCO}_2] = 0,1 \text{ M}$, $m(2 \times \text{Lewatit MonoPlus MP500}) = 35 \text{ mg}$, $[\text{kat}]/[\text{szubsztrát}] = 1:100$,
 $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, oldószer = víz.

Az első reakcióban az új katalizátorral 20 perc rázás után már 11%-a átalakult az oldatban lévő cézium-formiátnak. Ez a konverzióérték ezután lassuló ütemben, de növekedett, míg végül a 100. és 120. perces mérési pontnál is 20%-os konverziót mértem, tehát 1:100 katalizátor-szubsztrát

arányánál két óra alatt sikeresen átalakult a cézium-formiát ötöde hidrogénkarbonáttá.

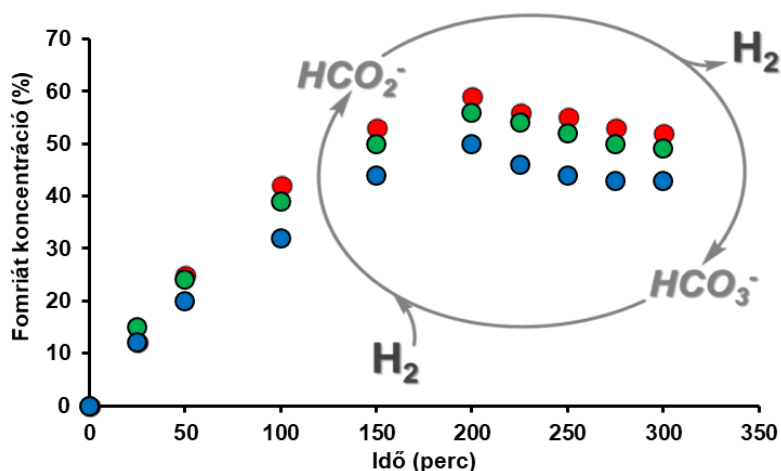
A használt, éjszaka argon alatt tárolt katalizátor fennmaradt aktivitását még két további reakcióban vizsgáltam. A második napon a két órás reakcióidő végén 17%-os, a harmadik napon 10%-os konverziót mértem. A katalizátor tehát még két vizes fázisú reakciósor után, állás és tárolás után is megőrizte katalitikus aktivitásának felét.

5.4.2. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ × Lewatit MonoPlus MP 500 katalizátor formiát-hidrogénkarbonát hidrogéntároló körfolyamatban

A előző alfejezetben tárgyalt kísérletek arra mutattak, hogy a heterogenizált **2** komplex alkalmas cézium-formiát bontására vizes közegben, légköri nyomáson. Így munkám további részében a formiát-hidrogénkarbonát alapú hidrogéntárolás- és felszabadítás áramlásos reaktorban, rögzített katalizátorral való megvalósítására összpontosítottam.

Cézium-hidrogénkarbonát oldatot áramlásos reaktorban, 50 bar hidrogénnyomás alatt, 80°C-os hőmérsékleten hidrogéneztem (43. ábra). A reakcióelegy összetételét 25, majd 50 percenként HPLC analízissel követtem (25 perc alatt elméletben egyszer halad át a reaktoron a 25 ml reakcióelegy, 50 perc alatt kétszer). A 0,1 M szubsztrátoldatban lévő hidrogénkarbonátnak 59%-a hidrogéneződött formiáttá a 200 perces reakcióidő alatt. Ekkor az 50 bar nyomást átállítottam légköri nyomásra, és továbbra is 80°C-on elindítottam a cézium-formiát dehidrogénezését. A reakcióelegyet 25 percenként analizálva azt tapasztaltam, hogy a formiát dehidrogénezése bár lassabban, de sikeresen végbement, 100 perc alatt 52%-ra csökkent az oldatban lévő cézium-formiát mennyisége. A vizes fázisú, szervetlen, formiát-hidrogénkarbonát átalakuláson alapuló hidrogéntároló körfolyamat

tehát sikeresen megvalósítható ioncserélő hordozón rögzített 2 komplex katalizátorral is.



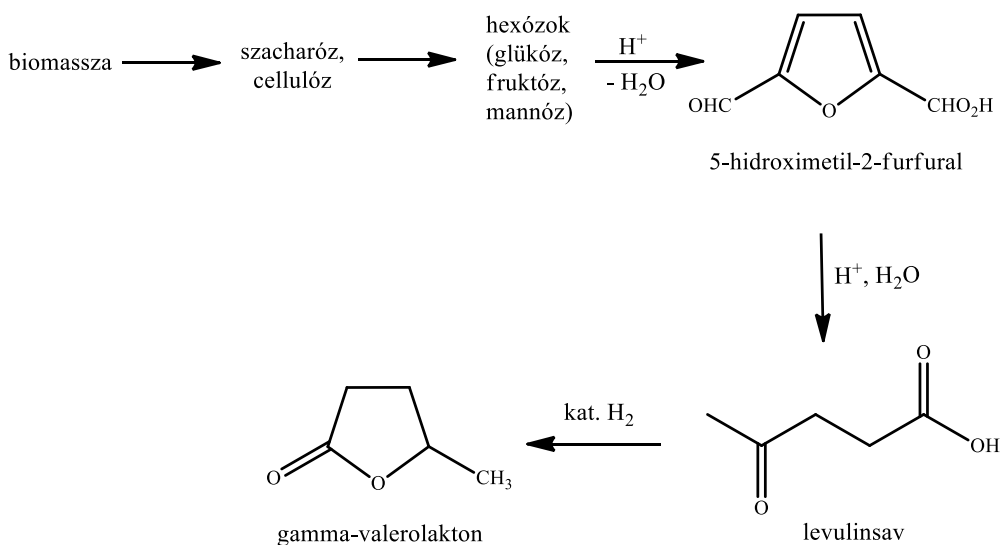
43. ábra. Formiát-hidrogénkarbonát hidrogéntároló körfolyamat rögzített $2 \times$ Lewatit MonoPlus MP 500 alkalmazásával áramlásos reaktorban, első nap (●) második nap (●) és harmadik nap (●).

[szubsztrát] = 0,1 M, $m(2 \times \text{Lewatit MonoPlus MP500}) = 180 \text{ mg}$, $[\text{kat}] / [\text{szubsztrát}] = 1:20$, $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ vagy 50 bar , $T = 80^\circ\text{C}$, $v = 1 \text{ ml/min}$, oldószer = víz.

5.4.3. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})] \times \text{Lewatit MonoPlus MP 500}$ katalizátor aktivitása levulinsav vizes fázisú hidrogénezésében

A szénhidrátok a Földön nagy mennyiségben fellelhető szerves vegyületek, melyek szén-dioxidból és vízből folyamatosan újraképződnek napenergia segítségével. Emiatt kiváló megújuló nyersanyagforrások lehetnek különböző vegyipari alapanyagok gyártásához. Az egyik széleskörűen tanulmányozott vegyület a 5-hidroximetil-furfural, az ebből képződő levulinsav és γ -valerolakton (44. ábra). Az 5-hidroximetil-furfural általánosan egyszerű cukrok irányított bomlásával állítható elő, ennek a vegyületnek a hidratációjával képződő levulinsav sokoldalúan felhasználható a gyakorlatban (állati táplálékadalék, polimergyanta, intravénás kalcium

injekciók, stb)^{114,115}. Eddigi kutatások azt mutatják, hogy a levulinsavból nyerhető γ -valerolakton fizikai és kémiai tulajdonságai alkalmassá tehetik a kőolaj szerepének átvételére: alacsony fagyásponttal, magas forrás- és lobbanásponttal rendelkezik, gőznyomása alacsony, levegőn stabil, könnyen és biztonságosan szállítható, tárolható. Mindemellett a legfontosabb jellemzője, hogy biomasszából történő előállítása könnyen megvalósítható és gazdaságos.

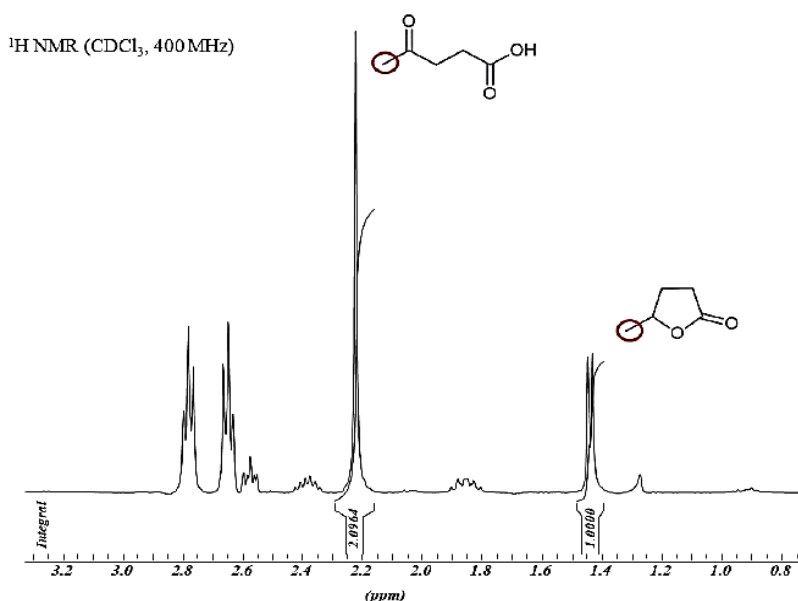


44. ábra: γ -valerolaktán előállítása biomassza forrásból, levulinsav hidrogénezésével.

Korábbi kísérletek azt mutatták, hogy a $Na_2[Ir(cod)(bmim)(mtppts)]$ vízdoldható komplex katalizátor aktívan katalizálta a levulinsav γ -valerolaktánná való hidrogénezését vizes oldatban, enyhe reakciókörülmények között (légköri nyomás, $60^\circ C$)¹⁰. Ez a reakció lehetővé teszi egy kifejezetten ígéretes zöld oldószer, a γ -valerolaktán előállítását biomassza alapú forrásokból¹¹⁶. Ezért megkíséreltük a reakciót a homogén fázisban oldott **2** komplexszel, valamint a rögzített **2** $\times$ Lewatit MonoPlus MP

500 katalizátorral is. A reakciókat NMR spektroszkópiás módszerrel tanulmányoztam.

A vártak megfelelően, a homogén vizes oldatban két óra alatt 47% konverzióval képződött a γ -valerolaktán, 70°C-on, 10 bar hidrogénnyomás alatt, 2 mol% katalizátor jelenlétében. Ugyanezen körülmények között a heterogén fázisú katalizátorral két óra alatt 32% konverziót lehetett elérni (45. ábra). Homogén fázisú reakció esetében a konverzió 11,8 h⁻¹-es TOF értéknek felel meg, a heterogén fázisú reakciónál 8,0 h⁻¹-nek. Annak ellenére, hogy ezek az aktivitás értékek szerények, a szakirodalomban az első példák Ir-NHC-foszfin típusú komplex által katalizált levulinsav hidrogénezésre.



45. ábra: ¹H NMR spektrum levulinsav hidrogénezéséről, heterogén 2 × Lewatit MonoPlus MP 500 által katalizálva, batch reakcióban.

$n(2 \times \text{Lewatit MonoPlus MP500}) = 0,01 \text{ mmol}$, $[\text{levulinsav}] / [2 \times \text{Lewatit MonoPlus MP500}] = 50$, $p(\text{H}_2) = 10 \text{ bar}$, $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ óra}$, oldószer = víz.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A fosszilis energiahordozók korlátozott mennyisége, illetve gazdasági és politikai hatások által folyamatosan ingadozó ára arra sarkallja a vegyipart, hogy új, lehetőleg a környezetre és egészségre nem, vagy kevésbé ártalmas, megújuló energiaforrásokat és nyersanyagokat találjon. Egyedülálló tulajdonságai miatt a hidrogén energiaforrásként, energiavektorként történő felhasználása és elterjedése optimális technológiák kifejlesztését igényli, mind előállításra, szállításra, és tárolásra is. A Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén működő Homogén Katalízis Kutatócsoport évek óta foglalkozik a kémiai hidrogéntárolás elméletével és gyakorlati megvalósításával. Sokéves kutatómunka eredményeként a csoport munkatársai olyan rendszereket állítottak elő, amelyek a gyakorlatban is alkalmasak voltak szerves és vizes fázisú hidrogén akkumulátorok létrehozására. A hidrogénfejlesztő és –tároló technológiákat tanulmányozták homogén és heterogén katalizátorok alkalmazásával, kis nyomású batch reakciókban, illetve nagy nyomású csőreaktorokban és folyamatos áramlású rendszerekben egyaránt.

A kutatócsoport munkájába bekapcsolódva N-heterociklusos, valamint foszfin ligandumokat tartalmazó Ir(I)-komplexek, név szerint az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (**1**) és $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (**2**) által katalizált hidrogénezési, hidrogénfejlesztési reakciókkal, valamint hidrogéntároló körfolyamat tanulmányozásával foglalkoztam.

Korábban már igazolták, hogy batch reakcióban az **1** katalizálja mind a formiát dehidrogénezését, mind a hidrogénkarbonát hidrogénezését. E folyamatokat H-Cube[®] áramlásos hidrogénező reaktorban hajtottam végre. A kísérletek során vízben oldott cézium-formiátból hidrogénfejlesztést valósítottam meg nyitott rendszerben, és a hidrogénképződés sebessége kiválóan szabályozható volt mindössze a hőmérséklet változtatásával. Az **1**

komplex a képződő cézium-hidrogénkarbonát hidrogénezését is eredményesen katalizálja ugyanazon rendszeren belül. Ezáltal a dolgozatban tárgyalt homogénkatalitikus módszerünkkel megvalósíthatóvá vált egy gyakorlatban is működő hidrogéntároló és hidrogénfejlesztő rendszer, mely innovatív jellege és laboratóriumi eredményessége miatt ipari érdeklődést is kiválthat.

A triszulfonált trifenilfoszfint tartalmazó **2** komplex alkalmas volt többféle, kereskedelmi forgalomban kapható anioncserélő hordozón való rögzítésre, a folyamat egyszerű, hatékony és olcsó. A Lewatit MonoPlus MP 500 hordozón rögzített komplex aktív és robosztus katalizátora szerves szubsztrátok hidrogénezésének batch és áramlásos körülmények között is. Kiemelhető, hogy a difenilacetilén hidrogénezése 82% szelektivitással *cis*-stilbént eredményezett, a teljesen hidrogénezett termék, a difeniletán nem volt jelen a reakcióelegyben. A rögzített komplex továbbá potenciális szelektív C=C kötés hidrogénező katalizátorként viselkedett C=O csoport jelenlétében, melyet a benzilidénaceton hidrogénezésében demonstráltam: a C=C kötés szelektív hidrogénezésével képződő 4-fenil-bután-2-on volt a kedvezményezett termék a tanulmányozott reakciókörülmények között.

Az oldott és a rögzített komplex egyaránt sikeresen katalizálta a levulinsav γ -valerolaktonná való hidrogénezését. A homogén oldatban két óra alatt 47% konverzióval képződött a γ -valerolakton, ugyanazon körülmények között a heterogén fázisú katalizátorral két óra alatt 32% konverziót lehetett elérni. A szakirodalomban ezek az első példák Ir-NHC-foszfin típusú komplex által sikeresen katalizált levulinsav hidrogénezésre.

Doktori munkám során tehát *demonstráltam a homogén 1 komplex, illetve a heterogenizált 2 komplex praktikus, gyakorlati alkalmazását hidrogén előállítására nyílt rendszerben, áramlásos körülmények között*. A katalizátor oldott és heterogenizált formájának kémiai és fizikai tulajdonságainak

összehasonlítása arra enged következtetni, hogy ugyanaz a molekula species vesz részt homogén oldatban és hordozó felszínén is. Munkám során bizonyítottam, hogy a gyakorlatban is megvalósítható egy hidrogéntároló körfolyamat áramlásos rendszerben, amennyiben teljesülnek a következő feltételek: a hidrogénfejlesztési lépésnek megfelelően magas aktivációs energiája van ahhoz, hogy a hidrogén csak magas hőmérsékleten fejlődjön; minden résztvevő reagens és katalizátor nagy kémiai stabilitással rendelkezik; illetve a katalizátor a körfolyamat mindkét irányát katalizálja.

7. SUMMARY

The limited availability of fossil energy fuels, and their fluctuating prices caused by current economic and political changes are urging the chemical industry to find new, renewable energy sources and raw materials that are not harmful to either people or the environment. Hydrogen as an energy source has unique attributes, and requires the development of optimal technologies for production, transportation and storage. Our research group had been studying the theory of chemical hydrogen storage, and its practical implementation for many years. As a result of long-standing research, the members of our group established systems that were able to function as organic and aqueous phase hydrogen batteries. Hydrogen generation and storage were investigated using homogeneous and heterogeneous catalysts, in low pressure batch reactions, high pressure tube reactors and continuous flow systems.

Joining the research group, I studied iridium(I) complexes bearing N-heterocyclic and phosphine type ligands, namely complexes $\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppms})$ (**1**) and $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ (**2**), and their hydrogenation, hydrogen producing and hydrogen storing reactions.

I investigated the complex **1** in aqueous, homogeneous phase reactions: dehydrogenation of cesium formate, hydrogenation of cesium bicarbonate, and the catalytic cycle between the two compounds. Reactions were carried out in an H-Cube flow hydrogenation reactor. Hydrogen generation was accomplished from aqueous cesium formate in an open system, the rate of hydrogen evolution was controlled by a change in temperature. Cesium bicarbonate formed in the above reaction was successfully hydrogenated in the presence of **1**, in the same system, merely by introducing atmospheric pressure. Thus the homogeneous catalytic method described in the present work makes it viable to create a functioning hydrogen storage and hydrogen

evolution system, which could generate industrial interest due to its innovative quality and laboratory scale success

The immobilization of **2** was studied, which bears a trisulphonated phosphine ligand. The complex was suitable for anchoring on various, commercially available anion-exchange materials; the process was easy, efficient and cost-effective. The complex heterogenized on Lewatit MonoPlus MP 500 proved to be an active and robust catalyst of organic phase hydrogenation reactions, under batch and flow conditions. It is notable that the hydrogenation of diphenylacetylene resulted in *cis*-stilbene with 82% selectivity; diphenylethane, the fully hydrogenated product was not present in the reaction mixture. The immobilized complex acted as a potential selective C=C bond hydrogenating catalyst in the presence of a C=O group, which was demonstrated in the hydrogenation of benzylideneacetone: 4-phenyl-butan-2-one was the favoured product under the studied reaction circumstances.

The homogeneous and heterogeneous phase complex both successfully catalysed the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. The latter was formed with 47% conversion in 2 hours in a homogeneous solution, 32% conversion was achieved with a heterogeneous phase catalyst, under the same conditions. These are the first examples of successful hydrogenation of levulinic acid catalysed by an Ir-NHC-phosphine type complex.

In conclusion, during my research I demonstrated the practical, functional application of homogeneous **1** and heterogeneous **2** complexes for hydrogen evolution in an open, continuous flow system. The comparison of the physical and chemical properties of the dissolved and heterogeneous phase catalyst shows that the same molecule species acts both in solution and on the surface of a support. A hydrogen storage system under flow conditions was proven to be viable in practice, if the following conditions are met: 1. the hydrogen generating reaction has activation energy high enough that

hydrogen evolution only proceeds at high temperature, 2. each reagent and catalyst has high chemical stability, 3. the complex acts as a catalyst for both sides of the catalytic cycle.

8. IRODALOMJEGYZÉK

1. Horváth H; Papp G; Szabolcsi R; Kathó Á; Joó F. Water-soluble iridium-NHC-phosphine complexes as catalysts for chemical hydrogen batteries based on formate. *ChemSusChem*. **2015**, 8, 3036-38. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500808>
2. Paczal Attila Róbert: Heterociklusos karbénprekursorok szintézise és alkalmazásuk szerves szintézisekben, Doktori (PhD) értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem, **2007**.
3. Wanzlick H-W; Schönherr H-J. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7 (2), 141–142. <https://doi.org/10.1002/anie.196801412>.
4. Öfele, K. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12 (3), P42–P43. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88691-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88691-X).
5. a) Crabtree RH, Felkin H, Morris GE. Activation of molecular hydrogen by cationic iridium diene complexes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 716-717. <https://doi.org/10.1039/C39760000716>
- b) Crabtree RH, Morris GE. Some diolefin complexes of iridium(I) and a trans-influence series for the complexes [IrCl(cod)L]. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 135, 395-403. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88091-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88091-2)
- c) Crabtree RH, Felkin H, Fillebeen-Khan T, Morris GE. Dihydrido-iridium diolefin complexes as intermediates in homogeneous hydrogenation. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 168, 183-195. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)83274-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)83274-X)
- d) Brown JM. Directed Homogeneous Hydrogenation [New Synthetic Methods]. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 190-203. <https://doi.org/10.1002/anie.198701901>
6. Crabtree RH. Iridium. In *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*; de Vries, JG; Elsevier, C. J. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2007**, 31-44.
7. Lee HM, Jiang T, Stevens ED, Nolan SP. A cationic iridium complex bearing an imidazol-2-ylidene ligand as alkene hydrogenation catalyst. *Organometallics*. **2001**, 20, (6) 1255-1258. doi: 10.1021/om000990x
8. Vázquez-Serrano LD, Owens BT, Buriak JM. Catalytic olefin hydrogenation using N-heterocyclic carbene–phosphine complexes of iridium. *Chem. Commun.*, **2002**, 2518–2519. <https://doi.org/10.1039/B208403A>

9. Vázquez-Serrano LD, Owens BT, Buriak JM. The search for new hydrogenation catalyst motifs based on N-heterocyclic carbene ligands. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2786–2797. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2005.10.049>
10. Horváth H, Kathó Á, Udvardy A, Papp G, Szikszai D, Joó F. New Water-Soluble Iridium(I)–N-Heterocyclic Carbene–Tertiary Phosphine Mixed-Ligand Complexes as Catalysts of Hydrogenation and Redox Isomerization. *Organometallics*, **2014**, 33, 6330–6340. <https://doi.org/10.1021/om5006148>
11. Hull JF, Himeda Y, Wang WH, Hashiguchi B, Periana R, Szalda DJ, Muckerman JT, Fujita E. Reversible hydrogen storage using CO₂ and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures. *Nat Chem*. **2012**, 18; 4(5):383–388. doi: 10.1038/nchem.
12. Wang Z, Lu SM, Li J, Wang J, Li C. Unprecedentedly high formic acid dehydrogenation activity on an iridium complex with an N,N'-diimine ligand in water. *Chemistry*. **2015**, 1, 21(36):12592–5. DOI: 10.1002/chem.201502086.
13. Fujita K-i, Inoue T, Tanaka T, Jeong J, Furukawa S, Yamaguchi R. Iridium Complex Catalyzed Hydrogen Production from Glucose and Various Monosaccharides. *Catalysts*. **2021**; 11(8):891. <https://doi.org/10.3390/catal1108089110>.
14. Wu WP, Xu YJ, Chang SW, Deng J, Fu Y. pH-Regulated Aqueous Catalytic Hydrogenation of Biomass Carbohydrate Derivatives by Using Semisandwich Iridium Complexes. *ChemCatChem*, **2016**, 8, 3375. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601009>
15. Tóth I, van Geem PC. Immobilization Techniques. In *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*; de Vries JG, Elsevier. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2007**, 1421–1467.
16. Huang Z, Brookhart M, Goldman A, Kundu S, Ray A, Scott S, Vicente B. Highly Active and Recyclable Heterogeneous Iridium Pincer Catalysts for Transfer Dehydrogenation of Alkanes. *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, 351: 188–206. <https://doi.org/10.1002/adsc.200800615>
17. Xu Z, Mcnamara N, Neumann G, Schneider W, Hicks J. Ruthenium Complexes Immobilized on an Azolium Based Metal Organic Framework for Highly Efficient Conversion of CO₂ into Formic Acid. *ChemCatChem*, **2013**, 5, 1769–1771. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801701>
18. Plutschack MB, Pieber B, Gilmore K, Seeberger PH. The Hitchhiker's Guide to Flow Chemistry. *Chem Rev*. **2017**, 117(18):11796–11893. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00183.

19. Jas G, Kirschning A. Continuous flow techniques in organic synthesis. *Chemistry*. **2003**, 9(23):5708-23. doi: 10.1002/chem.200305212
20. Newman SG, Jensen KF. The role of flow in green chemistry and engineering. *Green Chem.* **2013**, 15, 1456-1472. <https://doi.org/10.1039/C3GC40374B>
21. Bogdan AR, Dombrowski AW. Emerging Trends in Flow Chemistry and Applications to the Pharmaceutical Industry. *J Med Chem.* **2019**, 62(14):6422-6468. doi: 10.1021/acs.jmedchem.8b01760.
22. Porta R, Benaglia M, Puglisi A. Flow Chemistry: Recent Developments in the Synthesis of Pharmaceutical Products. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, 20, 1, 2–25.
23. Munirathinam R, Huskens J, Verboom W. Supported Catalysis in Continuous-Flow Microreactors. *Adv. Synth. Catal.*, **2015**, 357, 1093-1123. <https://doi.org/10.1002/adsc.201401081>
24. Cossar PJ, Hizartidis L, Simone MI, McCluskey A, Gordon CP. The expanding utility of continuous flow hydrogenation. *Org Biomol Chem.* **2015**, 13(26):7119-30. doi: 10.1039/c5ob01067e.
25. Movsisyan M, Delbeke EIP, Berton JKET, Battilocchio C, Ley SV, Stevens CV. Taming hazardous chemistry by continuous flow technology. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 4892-4928. <https://doi.org/10.1039/C5CS00902B>.
26. Bannock JH, Krishnadasan SH, Heeney M, de Mello JC. A gentle introduction to the noble art of flow chemistry. *Mater. Horiz.*, **2014**, 1, 373-378. <https://doi.org/10.1039/C4MH00054D>
27. Guidi M, Seeberger PH, Gilmore K. How to approach flow chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, 8910-8932. <https://doi.org/10.1039/C9CS00832B>
28. Chentsova A, Ushakov DB, Seeberger PH, Gilmore K. Synthesis of α -Nitro Carbonyls via Rapid Nitrations in Flow. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 19, 9415–9421. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b01634>
29. Vukelić S, Kokschi B, Seeberger PH, Gilmore K. A Sustainable, Semi-Continuous Flow Synthesis of Hydantoins. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 13451. <https://doi.org/10.1002/chem.201602609>
30. Matthies S, McQuade DT, Seeberger PH. Homogeneous Gold-Catalyzed Glycosylations in Continuous Flow. *Org. Lett.* **2015**, 17, 15, 3670–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01584>
31. Vukelić S, Ushakov DB, Gilmore K, Kokschi B, Seeberger PH. Flow Synthesis of Fluorinated α -Amino Acids. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 3036-3039. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500300>

32. Guidi M, Moon S, Anghileri L, Cambié D, Seeberger PH, Gilmore K. Combining radial and continuous flow synthesis to optimize and scale-up the production of medicines. *React. Chem. Eng.*, **2021**,6, 220-224. <https://doi.org/10.1039/D0RE00445F>
33. Moreno-Marrodan C, Barbaro P, Caporali S, Bossola F. Low-Temperature Continuous-Flow Dehydration of Xylose Over Water-Tolerant Niobia–Titania Heterogeneous Catalysts. *ChemSusChem*, **2018**, 11, 3649. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801414>
34. Moreno-Marrodan C, Liguori F, Barbaro P. Continuous-flow processes for the catalytic partial hydrogenation reaction of alkynes. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, 13, 734–754. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.73>
35. Linares N, Moreno-Marrodan C, Barbaro P. PdNP@Titanate Nanotubes as Effective Catalyst for Continuous-Flow Partial Hydrogenation Reactions. *ChemCatChem*, **2016**, 8, 1001. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501126>
36. Liguori F, Barbaro P, Calisi N. Continuous-Flow Oxidation of HMF to FDCA by Resin-Supported Platinum Catalysts in Neat Water. *ChemSusChem*, **2019**, 12, 2558. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900833>
37. Bianchi P, Williams JD, Kappe O. Continuous flow processing of bismuth-photocatalyzed atom transfer radical addition reactions using an oscillatory flow reactor. *Green Chem.*, **2021**,23, 2685-2693. <https://doi.org/10.1039/D0GC03070H>
38. Mata A, Hone CA, Gutmann B, Moens L, Kappe CO. Continuous-Flow Pd-Catalyzed Carbonylation of Aryl Chlorides with Carbon Monoxide at Elevated Temperature and Pressure. *ChemCatChem*. **2019**, 11(3):997-1001. doi: 10.1002/cctc.201801974.
39. Steiner A, Williams JD, Rincón JA, de Frutos O, Mateos C, Kappe CO. Implementing Hydrogen Atom Transfer (HAT) Catalysis for Rapid and Selective Reductive Photoredox Transformations in Continuous Flow. *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, 5807-5811. <https://doi.org/10.1002/ejoc.20190095236>.
40. Irfan M, Glasnov TN, Kappe CO. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation Reactions in Continuous-Flow Reactors. *ChemSusChem*, **2011**, 4, 300-316. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000354>
41. Chen Y, Glotz G, Cantillo D, Kappe CO. Organophotocatalytic N-Demethylation of Oxycodone Using Molecular Oxygen. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 2973. <https://doi.org/10.1002/chem.201905505>
42. Gambacorta G, Sharley JS, Baxendale IR. A comprehensive review of flow chemistry techniques tailored to the flavours and fragrances industries. *Beilstein J Org Chem.* **2021**,17:1181-1312. doi: 10.3762/bjoc.17.90.

43. Brandi F, Bäuml M, Molinari V, Shekova I, Lauermann I, Heil T, Antonietti M, Al-Naji M. Nickel on nitrogen-doped carbon pellets for continuous-flow hydrogenation of biomass-derived compounds in water. *Green Chem.* **2020**, 22, 2755–2766. <https://doi.org/10.1039/C9GC03826D>
44. Hydrogen Council. Hydrogen, Scaling Up: A sustainable pathway for the global energy transition. **2017**. November 13.
https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-Scaling-up_Hydrogen-Council_2017.compressed.pdf
45. Prohászka J. Bevezetés az anyagtudományba I., **1988**, Tankönyvkiadó, Budapest.
46. Renzi S, Crawford R. Powering the next generation automobile: DaimlerChrysler's venture into fuel cell technology. *Corporate Environmental Strategy*, **2000**, 7, 38-50. [https://doi.org/10.1016/S1066-7938\(00\)80113-X](https://doi.org/10.1016/S1066-7938(00)80113-X)
47. Behling NH. Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs, **2013**, Elsevier, Egyesült Királyság.
48. Friedlmeier G, Friedrich J, Panik F. Test Experiences with the DaimlerChrysler Fuel Cell Electric Vehicle NECAR 4. *Fuel Cells*, **2001**. 1: 92-96. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200107\)1:2<92::AID-FUCE92>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200107)1:2<92::AID-FUCE92>3.0.CO;2-I)
49. Dalebrook AF, Gan W, Grasemann M, Moret S, Laurenczy G.; *Chem. Commun.* **2013**;49:8735-51. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CC43836H>
50. Baykara SZ. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. **2018**;43:10605-14. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.022>
51. Zhang F, Zhao P, Niu M, Maddy J. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. **2016**;41:14535-52. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.293>
52. Bak T, Nowotny J, Rekas M, Sorrell CC. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Material related aspects. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2002**;27:991-1022. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00022-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00022-8)
53. Boruane A, Elanany M, Pham TV, Katikaneni SP. An overview of organic liquid phase hydrogen carriers. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41;23075-91. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.167>

54. Teichmann D, Arlt W, Wasserscheid P, Freymann R. A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4:2767-73. <http://dx.doi.org/10.1039/C1EE01454D>
55. Özgür DA, Simsek T, Özkan G, Akkus MS, Özkan G. The hydrolysis of ammonia borane by using Amberlyst-15 supported catalysts for hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2018**;43:10765-72. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.037>
56. Papp G, Csorba J, Laurenczy G, Joó F. A charge/discharge device for chemical hydrogen storage and generation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**;50:10433-5. <https://doi.org/10.1002/anie.201104951>
57. Horváth H, Papp G, Szabolcsi R, Kathó Á, Joó F. Water-Soluble Iridium-NHC-Phosphine Complexes as Catalysts for Chemical Hydrogen Batteries Based on Formate. *ChemSusChem*, 2015; 8: 3036-3038. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500808>
58. Hsu SF, Rommel S, Eversfield P, Muller K, Klemm E, Thiel WR et al. A rechargeable hydrogen battery based on Ru catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**;53:7074-8. <https://doi.org/10.1002/anie.201310972>
59. Wang X, Meng Q, Gao L, Jin Z, Ge J, Liu C et al. Recent progress in hydrogen production from formic acid decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2018**;43:7055-71. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.146>
60. Eppinger J, Huang KW. Formic acid as a hydrogen energy carrier. *ACS Energy Lett.* **2017**;2:188–95. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00574>
61. Onishi N, Laurenczy G, Beller M, Himeda Y. Recent progress for reversible homogeneous catalytic hydrogen storage in formic acid and in methanol. *Coord. Chem. Rev.* **2018**;373:317-32. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.021>
62. Onishi N, Iguchi M, Yang X, Kanega R, Kawanami H, Xu Q et al. Development of effective catalysts for hydrogen storage technology using formic acid. *Adv. Energy Mater.* **2018**; in press. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801275>
63. Kawanami H, Himeda Y, Laurenczy G. Formic acid as a hydrogen carrier for fuel cells toward a sustainable energy system. *Adv. Inorg. Chem.* **2017**;70:395-427. <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2017.04.002>
64. Mellmann D, Sponholz P, Junge H, Beller M. Formic acid as a hydrogen storage material – development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release. *Chem. Soc. Rev.* **2016**;45:3954-88. <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00618J>

65. Fellay C, Dyson PJ, Laurenczy G. A viable hydrogen-storage system based on selective formic acid decomposition with a ruthenium catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**;47:3966-8. <https://doi.org/10.1002/anie.200800320>
66. Sordakis K, Tang C, Vogt LK, Junge H, Dyson PJ, Beller M et al. Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols. *Chem. Rev.* **2018**;118:372-433. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>
67. Hull JF, Himeda Y, Wang WH, Hashiguchi B, Periana R, Szalda DJ et al. Reversible hydrogen storage using CO₂ and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures. *Nat. Chem.* **2012**;4:383-8. <https://doi.org/10.1038/nchem.1295>
68. Wang WH, Ertem MZ, Xu S, Onishi N, Manaka Y, Suna Y et al. Highly robust hydrogen generation by bioinspired Ir complexes for dehydrogenation of formic acid in water: experimental and theoretical mechanistic investigations at different pH. *ACS Catal.* **2015**;5:5496-504. <https://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b01090>
69. Lu SM, Wang Z, Wang J, Li J, Li C. Hydrogen generation from formic acid decomposition on a highly efficient iridium catalyst bearing a diaminoglyoxime ligand. *Green Chem.* **2018**;20:1835-40. <http://dx.doi.org/10.1039/C8GC00495A>
70. Filonenko GA, van Putten R, Schulpen EN, Hensen MEJ, Pidko EA. Highly efficient reversible hydrogenation of carbon dioxide to formates using a ruthenium PNP-pincer catalyst. *ChemCatChem.* **2014**;6:1526-30. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402119>
71. Papp G, Ölveti G, Horváth H, Kathó Á, Joó F. Highly efficient dehydrogenation of formic acid in aqueous solution catalysed by an easily available water-soluble Iridium(III) dihydride. *Dalton Trans.* **2016**;45:14516-9. <http://dx.doi.org/10.1039/C6DT01695B>
72. Bulushev DA, Ross JRH. Heterogeneous catalysts for hydrogenation of CO₂ and bicarbonates to formic acid and formates. *Cat. Rev. Sci. Eng.* **2018**;60:566-93. <https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1476806>
73. Barnard JH, Wang C, Berry NG, Xiao J. Long-range metal–ligand bifunctional catalysis: cyclometallated iridium catalysts for the mild and rapid dehydrogenation of formic acid. *Chem. Sci.* **2013**; 4:1234–44. <https://doi.org/10.1039/c2sc21923a>
74. Yang X, Pachfule P, Chen Y, Tsumori N, Xu Q. Highly efficient hydrogen generation from formic acid using a reduced graphene oxide-

supported AuPd nanoparticle catalyst. *Chem. Commun.* **2016**;52:4171-4. <http://dx.doi.org/10.1039/C5CC10311H>

75. Wesselbaum S, Hintermair U, Leitner W. Continuous-flow hydrogenation of carbon dioxide to pure formic acid using an integrated scCO₂ process with immobilized catalyst and base. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**;51:8585-8. <https://doi.org/10.1002/anie.201203185>

76. Hu C, Ting SW, Tsui J, Chan KY. Formic acid dehydrogenation over PtRuBiOx/C catalyst for generation of CO-free hydrogen in a continuous-flow reactor. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2012**; 37:6372-80. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.062>

77. Li Z, Xu Q. Metal-nanoparticle-catalyzed hydrogen generation from formic acid. *Acc. Chem. Res.* **2017**;50:1449-58. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00132>

78. Wang X, Qi GW, Li YP, Guo J, Pang XJ, Zhang SY. Pd/C nanocatalyst with high turnover frequency for hydrogen generation from the formic acid-formate mixtures. *Int. J. Hydrogen Energy.* <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.154>

79. Jeon M, Han DJ, Lee KS, Choi SH, Han J, Nam SW et al. Electronically modified Pd catalysts supported on N-doped carbon for the dehydrogenation of formic acid. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2016**;41:15453-61. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.102>

80. Yang L, Luo W, Cheng G. Monodisperse CoAgPd nanoparticles assembled on graphene for efficient hydrogen generation from formic acid at room temperature. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2016**;41:439-46. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.074>

81. Lentz N, Albrecht M. A Low-Coordinate Iridium Complex with a Donor-Flexible O,N-Ligand for Highly Efficient Formic Acid Dehydrogenation. *ACS Catalysis*, **2022**, 12, 20, 12627 – 12631.

82. Shen Y, Zhan Y, Bai C, Ning F, Wang H, Wei J, Zhou X. Immobilized Iridium Complexes for Hydrogen Evolving from Formic Acid Dehydrogenation. *Sustainable Energy & Fuels.* **2020**; 4, 2519-2526. [doi:10.1039/c9se01247h](https://doi.org/10.1039/c9se01247h)

83. Leitner W. Carbon dioxide as a raw material: the synthesis of formic acid and its derivatives from CO₂. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**;34:2207-21. <https://doi.org/10.1002/anie.199522071>

84. Guan C, Pan Y, Ang EPL, Hu J, Yao C, Huang MH et al. Conversion of CO₂ from air into formate using amines and phosphorus-nitrogen PN3P-

Ru(II) pincer complexes. *Green Chem.* **2018**;20:4201-5. <https://doi.org/10.1039/c8gc02186d>

85. Klankermayer J, Wesselbaum S, Beydoun K, Leitner W. Selective catalytic synthesis using the combination of carbon dioxide and hydrogen: catalytic chess at the interface of energy and chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**;55:7296-343. <https://doi.org/10.1002/anie.201507458>

86. Jessop PG, Ikariya T, Noyori R. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Rev.* **1995**;95:259-72. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00034a001>

87. Jessop PG, Joó F, Tai CC. Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide. *Coord. Chem. Rev.* **2004**;248:2425-42. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.019>

88. Wang WH, Himeda Y, Muckerman JT, Manbeck GF, Fujita E. CO₂ hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo- and electrochemical CO₂ reduction. *Chem. Rev.* **2015**;115:12936-73. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00197>

89. Moret S, Dyson PJ, Laurenczy G. Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. *Nat. Commun.* **2014**;5:4017-24. <https://doi.org/10.1038/ncomms5017>

90. Rohmann K, Kothe J, Haenel MW, Englert U, Hölscher M, Leitner W. Hydrogenation of CO₂ to formic acid with a highly active ruthenium acridophos complex in DMSO and DMSO/water. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**;55:8966-9. <https://doi.org/10.1002/anie.201603878>

91. Jens CM, Scott M, Liebergesell B, Westhues CG, Schäfer P, Franció G. et al. Rh-catalyzed hydrogenation of CO₂ to formic acid in DMSO-based reaction media: solved and unsolved challenges for process development. *Adv. Synth. Catal.* **2018**; in press. <https://doi.org/10.1002/adsc.201801098>

92. Zhao G, Joó F. Free formic acid by hydrogenation of carbon dioxide in sodium formate solution. *Catal. Commun.* **2011**;14:74-6. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.07.017>

93. Drake JL, Manna CM, Byers JA. Enhanced carbon dioxide hydrogenation facilitated by catalytic quantities of bicarbonate and other inorganic salts. *Organometallics.* **2013**;32:6891-4. <https://doi.org/10.1021/om401057p>

94. Scott M, Molinos BB, Westhues C, Franció G, Leitner W. Aqueous biphasic systems for the synthesis of formates by catalytic CO₂ hydrogenation: integrated reaction and catalyst separation for CO₂-scrubbing solutions. *ChemSusChem.* **2017**;10:1085-93. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601814>

95. Grubel K, Jeong H, Yoon CW, Autrey T. Challenges and opportunities for using formate to store, transport, and use hydrogen, *J. Energy Chem.*, **2020**, 41, 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.05.016>
96. Grubel K, Su J, Kothandaraman J, Brooks K, Somorjai GA, Autrey T. Research requirements to move the bar forward using aqueous formate salts as H₂ carriers for energy storage applications, *J. Energy Power Technol.*, **2020**, 2(4), 016. doi:10.21926/jept.2004016
97. Gutiérrez OY, Grubel K, Kothandaraman J, Lopez-Ruiz JA, Brooks KP, Bowden ME, Autrey T. Using earth abundant materials for long duration energy storage: electro-chemical and thermo-chemical cycling of bicarbonate/formate, *Green Chemistry*, **2023**, 25, 11, 4222-4233. <https://doi.org/10.1039/d3gc00219e>
98. Joó F, Beck MT. Formation and catalytic properties of water-soluble phosphine complexes. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1975**;2:257-63. <https://doi.org/10.1007/BF02068199>
99. Zaidman B, Wiener H, Sasson Y. Formate salts as chemical carriers in hydrogen storage and transportation. *Int. J. Hydrogen Energy*. **1986**;11:341-7. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(86\)90154-0](https://doi.org/10.1016/0360-3199(86)90154-0)
100. Joó F, Laurenczy G, Nádasdi L, Elek J. Homogeneous hydrogenation of aqueous hydrogen carbonate to formate under exceedingly mild conditions - a novel possibility of carbon dioxide activation. *Chem. Commun.* **1999**;971-2. <http://dx.doi.org/10.1039/A902368B>
101. Horváth H, Papp G, Kathó Á, Joó F, Hung. *Pat. Appl.* HU1300539; WO 2015/040440A2, **2013**.
102. Tullo A. Eneos is producing hydrogen carrier. *C&EN*, **2023**, 101, 5, 12. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cen-10105-buscon7>
103. Acharya D, Ng D, Xie Z. Recent Advances in Catalysts and Membranes for MCH Dehydrogenation: A Mini Review. *Membranes*. **2021**; 11(12), 955.
104. Zhang C, Song P, Zhang Y, Xiao L, Hou J, Wang X. Technical and cost analysis of imported hydrogen based on MCH-TOL hydrogen storage technology. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2022**; 47 (65), 27717 – 27732.
105. Kawasaki Global
https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20230606_4159
106. Hydrogenious LOHC Technologies

<https://hydrogenious.net/vopak-and-hydrogenious-lohc-technologies-jointly-take-hydrogen-logistics-to-the-next-level/>

107. Herrmann WA, Kohlpaintner CW, Hanson BE, Kang X. Synthesis of water-soluble phosphines and their transition metal complexes. *Inorg. Synth.* **1998**; 32:8-25. <https://doi.org/10.1002/9780470132630.ch2>
108. Wawrzekiewicz M. Anion Exchange Resins as Effective Sorbents for Acidic Dye Removal from Aqueous Solutions and Wastewaters. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2012**, 30, 507-523.
109. Chaloner PA; Esteruelas MA; Joó F; Oro LA. Homogeneous Hydrogenation; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, **1994**; Volume 15.
110. Andriollo A; Esteruelas MA; Meyer U; Oro LA; Sánchez-Delgado RA; Sola E; Valero C; Werner H. Kinetic and mechanistic investigation of the sequential hydrogenation of phenylacetylene catalyzed by OsHCl(CO)(PR₃)₂ [PR₃ = PMe-*tert*-Bu₂ and P-*i*-Pr₃]. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7431–7437.
111. Kovács H; Orosz K; Papp G; Joó F; Horváth H. Immobilization of an Iridium(I)-NHC-Phosphine Catalyst for Hydrogenation Reactions under Batch and Flow Conditions. *Catalysts*. **2021**; 11(6):656. <https://doi.org/10.3390/catal11060656>
112. Horvath HH; Papp G; Csajagi Cs; Joo F. Selective catalytic hydrogenations in a microfluidics-based high throughput flow reactor on ion-exchange supported transition metal complexes: A modular approach to the heterogenization of soluble complex catalysts. *Cat. Commun.*, **2007**, 8, 442-446.
113. Zsigmond Á; Notheisz F. Selective syntheses on heterogenized metal complexes. *Curr. Org. Chem.* **2006**, 10, 1655–1680.
114. Horváth IT; Mehdi H; Fábos V; Boda L; Mika LT. γ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. *Green Chem.*, **2008**, 10, 238-242.
115. Mehdi H; Fábos V; Tuba R; Bodor A; Mika LT; Horváth IT. Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: from Sucrose to Levulinic acid, γ -Valerolactone, 1,4-Pentanediol, 2-Methyltetrahydrofuran, and Alkanes. *Topics in Catalysis*, **2008**, 48, 49.
116. Mika LT; Cséfalvay E; Németh Á. Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: Chemistry and sustainability. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 505–613.