

Debreceni Egyetem

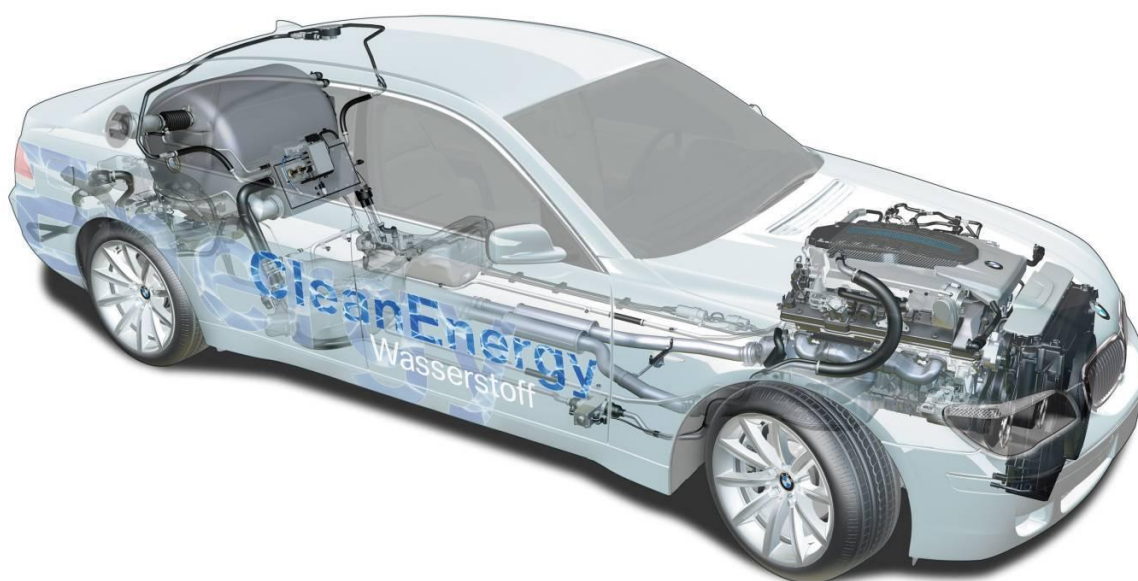
Természettudományi és Technológiai Kar

Fizikai Kémiai Tanszék

TDK dolgozat

2012

***Kationok hatása a $[{\{RuCl_2(mtppms)_2\}_2}$ -komplex
katalizált formiát bontásban***



CARADVICE.COM

Készítette: **Baranyi Attila**

III. éves Vegyész BSc szakos hallgató

Témavezető: **Dr. Papp Gábor**

tudományos munkatárs

Tartalom

Tartalom	2
1. Bevezetés, előzmények	3
1.1. Hidrogéntárolás	5
1.2. „Hidrogen tárolás” az irodalomban	7
1.3. Hidrogén fejlesztés	8
1.4. Kutatási előzmények.....	13
2. Célkitűzés	17
3. Kísérleti rész.....	18
3.1. Alkalmazott katalizátor és ligandum előállítása	18
3.2. Mérési módszer - Gázvolumetria	19
3.3. Az eredmények értékelése - óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF).....	19
3.4. Látszólagos aktiválási energia meghatározása	20
4. Eredmények és értékelésük	21
4.1. HCOOLi szubsztrátummal végzett mérések	21
4.2. HCOOK szubsztrátummal végzett mérések	22
4.3. HCOONa szubsztrátummal végzett mérések	22
4.4. HCOOCs szubsztrátummal végzett mérések.....	23
4.5. (HCOO) ₂ Mg szubsztrátummal végzett mérések	24
4.6. (HCOO) ₂ Ca szubsztrátummal végzett mérések	24
4.7. HCOONa/HCOOCs keverékekkel végzett mérés	25
4.8. Látszólagos E _a értékek meghatározása	26
5. Összefoglalás.....	28
6. Köszönetnyilvánítás	29
7. Irodalomjegyzék.....	30

1. Bevezetés, előzmények

Napról napra egyre fontosabb, hogy megfelelő folyamatokat és technikákat fejlesszünk ki és használjuk arra a célra, hogy energiát termelhessük. Az egyre nagyobb energia igény biztosítása rengeteg kutatót ösztönöz arra, hogy olyan energiaforrásokat találjanak vagy hozzanak létre melyekhez nincs szükség az eddig használt nagy mennyiségű olajra vagy azok termékeire. Azonban nem csak az energiaigény fedezése a cél, hanem az is hogy olyan módon állítsuk elő a használni kívánt energiát, hogy a környezetünkbe a lehető legkisebb mennyiségű káros és felesleges anyagot juttassuk ki. Jó példa erre a CO₂-kibocsátás, mely nagymértékben befolyásolja földünk klímáját az üvegházhatáson keresztül. A hidrogén egy fontos alternatív energiaalapanyag mind környezetvédelmi és számos gazdasági szempontból is.^[1] Az 1. táblázatban látható hogy mennyivel magasabb égéshővel és fűtőértékkel rendelkezik, mint az kőolajtermékek. A hidrogént mint energiaforrást nem csak gépjárművekben lehetne alkalmazni, hanem akár kisebb mobil készülékekben is, mely felválthatná az eddig használt akkumulátorokat, melyeknek mint tudjuk véges az üzemidejük, míg a hidrogént használva üzemanyagcellák hajtóanyagaként elvileg számtalanszor újratölthető eszközt kapnánk, ezek mellett akár az újratöltés sebessége is sokkal gyorsabb lehet mint az akkumulátoroké. Így nem csak a környezetünket óvhatjuk, hiszen az elhasznált akkumulátorok nagyon környezetszennyezőek és megsemmisítésük is költséges, hanem az újratöltés idejének csökkentésével kényelmesebbé tehetjük ezen technológiával felszerelt eszközök használatát is.

	Hidrogén	Benzin	Gázolaj
Égéshő H_f [MJ/kg]	141,974	45,217	44,715
Fűtőérték H_a [MJ/kg]	119,617	42,035	41,843
Égéstermék	H ₂ O	H ₂ O, CO ₂ , (CO)	H ₂ O, CO ₂ , (CO)

1. táblázat: Különböző gépjármű hajtóanyagok összehasonlítása.^[2]

Az 1. táblázatban látható, hogy a hidrogén háromszor hatékonyabb, mint a benzin vagy a gázolaj, ugyanis sokkal nagyobb égéshővel és fűtőértékkel rendelkezik, továbbá égése során nem képződik CO_2 . Eddigi felhasználása azért nem széleskörűen elterjedt, mert nehézkes a tárolása és a kinyerése. Továbbá azért sem, mert jelenleg a hidrogént is széntartalmú fosszilis nyersanyagokból állítják elő miközben jelentős mennyiségű CO_2 kerül a légkörbe. A későbbiekben megoldást jelenthet az alternatív energiaforrások felhasználása hidrogén fejlesztésére, a tárolás és szállítás problémáját viszont akkor is meg kell oldani. A kutatások és a fejlődő technikáknak köszönhetően napról napra közelebb kerülünk ahhoz, hogy tökéletes és kielégítően biztonságos megoldást találjunk arra, hogy miként tároljuk és nyerjük ki a számunka kellő mennyiségű hidrogént. Ezek mellett fontos, hogy olyan folyamatot használjunk melyben a hidrogén visszajuttatása a rendszerbe nem túl bonyolult, időigényes, veszélyes vagy éppen drága. Az általánosan megfogalmazott elvárások szerint egy átlagos személygépjárműnek egy töltéssel legalább 480 km-t kell megtennie, illetve az üzemanyag tankolás ideje ne sokkal vagy egyáltalán ne legyen több, mint öt perc. Ahhoz hogy egy átlagos gépjármű ezt a távolságot megtegye, 5-10 kg hidrogénre van szükség. Standard állapotban ekkora mennyiségű hidrogén gáz $91,9 \text{ m}^3$ (7,5 kg). Mivel ez óriási térfogat, szükség van olyan tárolási módszerre, mely lecsökkenti ezt a térfogatot annyira, hogy akár egy személyautóban is tárolni lehessen ekkora mennyiségű hidrogént.

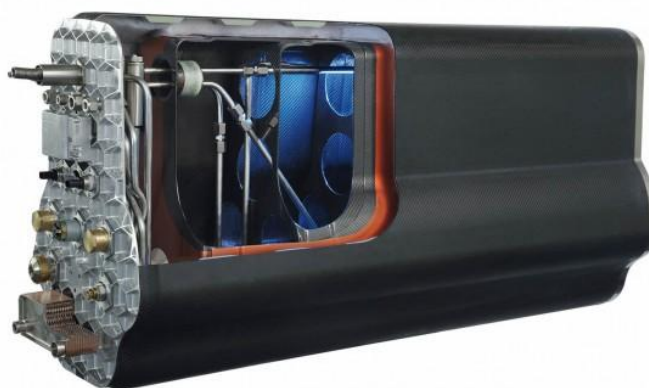
1.1. Hidrogéntárolás

A hidrogént háromféle formában lehet tárolni: nagy nyomású gázként, kriogén (rendkívül alacsony hőmérsékletű) folyadékként vagy szilárd mátrixban. Ezekben belül a reverzibilis hidrogéntárolásnak ma alapvetően hat nagy térfogat- és tömegsűrűségű módszere ismert:

Tárolási módszer	ρ_m	ρ_v	T	P	Megjegyzés
Nagy nyomású gázpalack	13	< 40	SzH	800	Sűrített gáz (molekuláris H_2) könnyű kompozit anyagú gázpalackban (az anyag húzószilárdsága 2000 MPa)
Folyékony hidrogén kriogén tartályban	méretfüggő	70,8	-252	1	Folyékony hidrogén (molekuláris H_2), SzH-en folyamatos, napi pár %-os hidrogénveszteség
Abszorbeált hidrogén	kb. 2	20	-80	100	Fiziszorpció (molekuláris H_2) nagyon nagy fajlagos felületű anyagokon pl. szénen, teljesen reverzibilis
Hordozó fém intersticiális helyein abszorbeált hidrogén	kb. 2	150	SzH	1	SzH-en működő hidrogéninterkaláció (atomos hidrogén) a hordozó fémekben, fémhidridekben, teljesen reverzibilis
Komplex vegyületek	< 18	150	> 100	1	Komplex vegyületek ($[AlH_4]$ vagy $[BH_4]$), deszorpció megemelt hőmérsékleten, adszorpció nagy nyomáson
Fémek vagy komplexek és víz	< 40	> 150	SzH	1	Fémek kémiai oxidációja vízzel és hidrogén felszabadítása, nem közvetlenül reverzibilis

[ρ_m : tömegsűrűség, tömeg%; ρ_v : térfogatsűrűség, kgH_2m^{-3} ; T: működési hőmérséklet, °C; P, bar: nyomás; SzH: szobahőmérséklet (25 °C)]

2. táblázat: A hat alapvető hidrogéntárolási módszer.^[3]



1. ábra: A BMW által kifejlesztett hidrogéntároló tank.^[4]

Például a folyékony állapotban (kriogén) való hidrogén tárolás gyakorlati alkalmazására jó példa a BMW mérnökei által egy 7-es sorozatú BMW átalakításával megalkotott új bivalens meghajtású (benzin / hidrogén) modell, mely képes hidrogénnel, vagy benzinnel is előállítani a hajtáshoz szükséges energiát. Nagy hátránya hogy 1 L hidrogénnel mindössze 2 km-t tesz meg, míg 1 L benzinnel 7,2 km-es távot képes megtenni. Ezek mellett ha nem használják, 8 nap alatt a hidrogén fele eltávozik a rendszerből, mert a -253 °C-on tárolt folyékony hidrogén felmelegszik és elszökik a rendszerből.^[4]

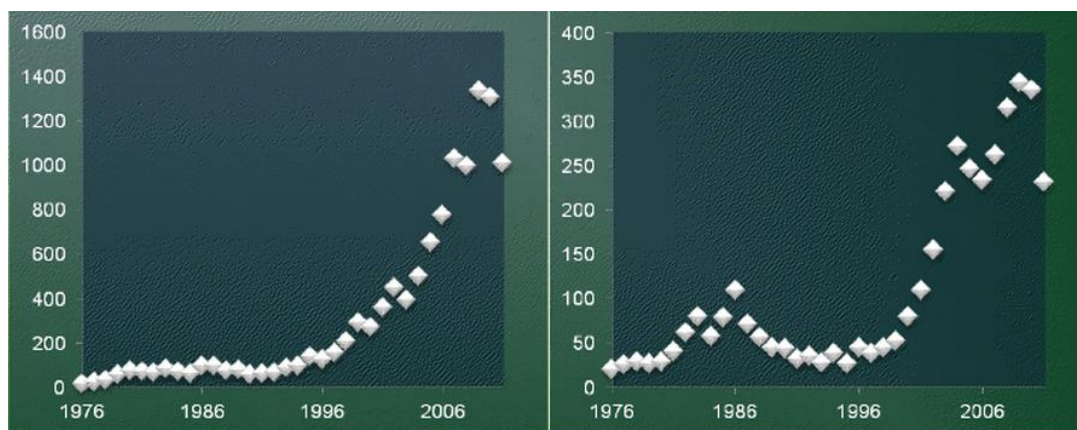
A 3. táblázatban látható néhány hidrogéntárolási módszer energiatartalma illetve energiasűrűsége. Minél magasabbak ezen értékek annál több energiát tud szolgáltatni az adott módszer. Látható, hogy bizonyos fém-hidridek esetében legalább akkora energiasűrűség érhető el, mint alacsony hőmérsékleten (20K) folyékony állapotban. Számos fém-hidrid teljesíti a szükséges műszaki követelményeket is, azonban még ebben az esetben is rengeteg probléma vár megoldásra a mindennapi alkalmazhatóságig.

Anyag	ρ_v (g/cm ³)	ρ_m (tömeg%)	Energiatartalom (MJ/kg)	Energiasűrűség (MJ/dm ³)
MgH ₂	0,101	7	9,9	14
FeTiH _{1.95}	0,096	1,75	2,5	13,5
LaNi ₅ H _{6.7}	0,089	1,37	2,5	12,7
Folyékony H ₂ (20K)	0,07	100	141	10
H ₂ gáz 10 Mpa 300K	0,007	100	141	1
Krioadsorber (77K)	0,015-0,030	3,8-5,2	n.a.	n.a.

3. táblázat: Különböző tárolási technikák energiatartalma.^[5]

1.2. „Hidrogen tárolás” az irodalomban

A fentebb leírtak alapján látható hogy széleskörű alkalmazási lehetőségei miatt nagyon sok kutatás folyik hasonló témákban. Ezt szemlélteti a 2. ábra melyen látható a megjelent publikációk illetve a szabadalmak számának exponenciális növekedése az elmúlt 30 évben. 2007-ben mintegy 1300 cikk és 350 szabadalom jelent meg e témával kapcsolatban.^[6]

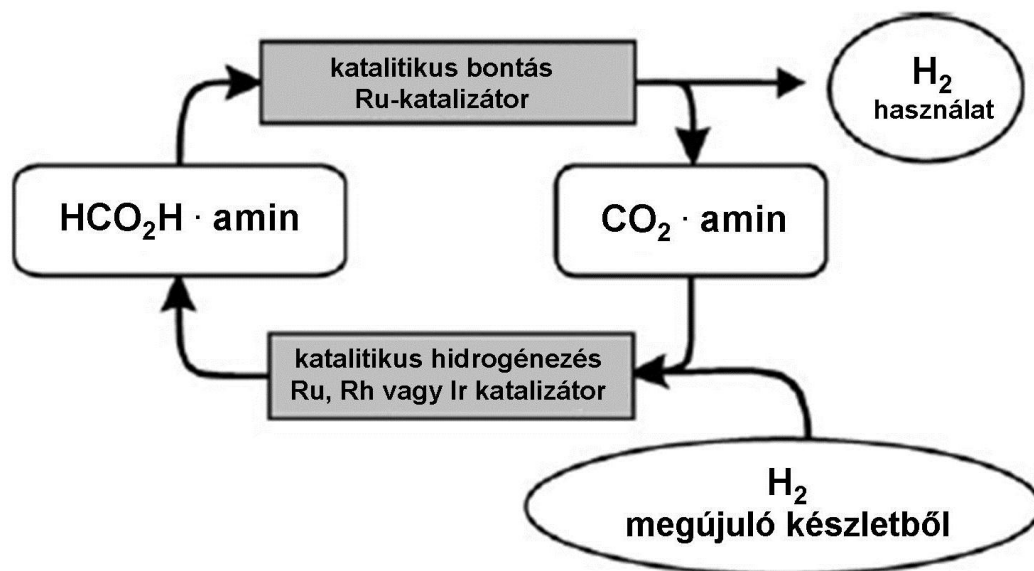


2. ábra: A megjelent tudományos publikációk és szabadalmak száma „hydrogen storage” keresés alapján témakörben.^[6]

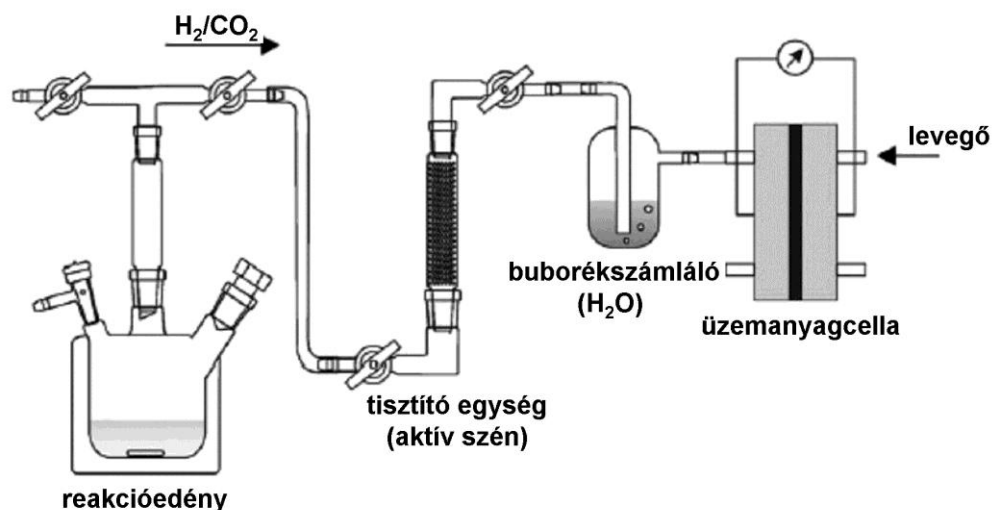
1.3. Hidrogén fejlesztés

A hidrogéntárolás megvalósítható úgy is, hogy a hidrogén előállításához és tárolásához helyettesítéses kémiai reakciót használnak. Járművön alkalmazható megfordítható kémiai reakcióknál a hidrogén előállításához és tárolásához a reakció, irányát a hőmérséklet és a nyomás változtatásával egyszerűen meg lehet fordítani. Sok esetben a hidrogénfejlesztő reakció nem megfordítható a hőmérséklet, illetve a nyomás mérsékelt változtatásával. Ezért, bár hidrogén fejleszthető a járművön, a hidrogén visszajuttatását a kiindulási anyagba a járművön kívül kell elvégezni.

Beller és munkatársai hangyasav és amin elegyből nyertek ki molekuláris hidrogént. Ez a folyamat is kémiai reakcióval történő hidrogén előállítás. A 3. ábrán látható az általuk javasolt ciklus a hidrogén tárolására. Mint az látható ebben az esetben CO_2 keletkezik melyet szeparálással szét kell választani a hidrogéntől, hogy az alkalmazható legyen az üzemanyagcellákban, majd a megmaradt CO_2 -ot visszahidrogénezik valamilyen más katalizátor segítségével, külön térben.



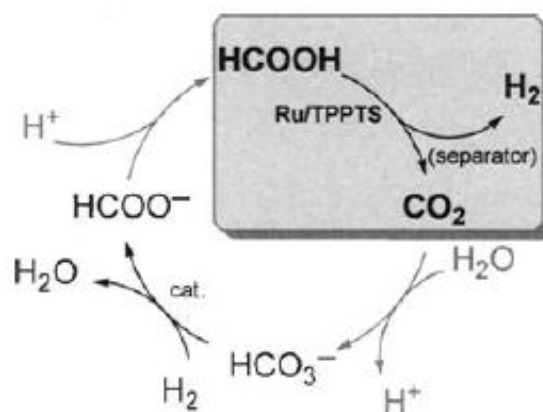
3. ábra: Beller és munkatársai által javasolt ciklus hidrogén tárolásra.^[7]



4. ábra: Hangyasav bontással előállított H_2 -t alkalmazó üzemanyagcella.^[7]

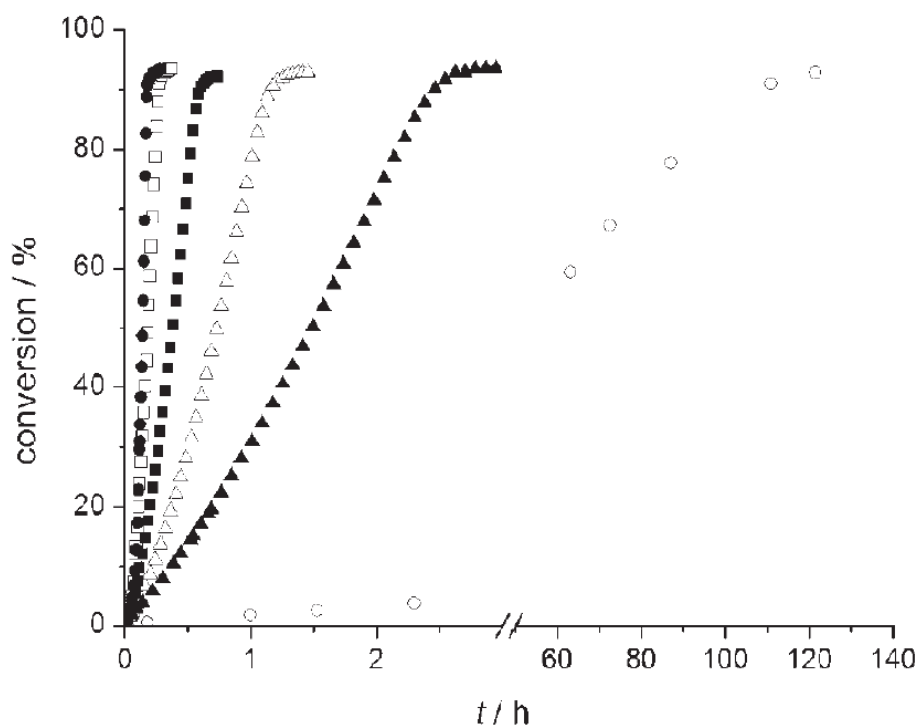
Laurency és munkatársai tisztán hangyasav bontásával állítottak elő hasonló H_2+CO_2 gázelegyet, amely a fentebb említett módon szintén alkalmazható üzemanyagcellák hajtóanyagaként.^[8]

Az 5. ábrán látható a javasolt mechanizmus, mely hasonló a Beller és munkatársai által felírt mechanizmushoz, de ebben az esetben a rendszer nem tartalmaz amint. Itt is CO_2 keletkezik melléktermékként és ebben az esetben is ugyanúgy szeparálást kell alkalmazni. A CO_2 keletkezése miatt ez a folyamat sem a legmegfelelőbb, hiszen a képződő melléktermék gáz halmazállapotban történő visszahidrogénezése bonyolult és igen erélyes reakciókörülményeket igényel.



5. ábra: A Laurency és munkatársai által javasolt mechanizmus.^[8]

Katalizátorként szintén ruténiumot használnak, vízben jól oldódó triszulfonált-trifenil-foszfín (tppts) ligandum jelenlétében. A katalizátor prekursoraként $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -t alkalmaztak, de sikeresen használták a forgalomban lévő $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ot is, mint Ru-forrást. A méréseket nátrium formiát és hangyasav elegyével hajtották végre. A fejlődött H_2/CO_2 gázkeverék nyomása 1-220 bar között változott. A nagy nyomás nem rontotta a katalizátor aktivitását még 750 bar nyomáson sem. A vizsgálatokat különböző hőmérsékleteken végezve a 6. ábrán látható görbéket kapták. Minden esetben a konverzió 90-95% között változott. A 100 %-os konverzió nem érhető el ugyanis a hozzáadott formiát sónak a bomlását a katalizátor nem képes katalizálni, de a rendszerben lévő összes hangyasavat elbontja. A katalitikus rendszer stabilitásvizsgálata során megállapították, hogy egy éven keresztül 170°C -on tartva a rendszert a katalizátor aktivitása az mit sem változik. Így látható hogy ezen katalizátorok akár hosszabb ideig is képesek katalizálni még ilyen körülmények között is.



25 °C (*) (125 mm Ru), 70 °C (~), 80 °C (~), 90 °C (&), 100 °C (&), 120 °C (*) (22 mm Ru); $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$, 2 ekv. tppts, 4m $\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$ (9:1), 2.5 mL $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1); 0.38 mL HCOOH adagolás a recirkuláláshoz

6. ábra: A hőmérséklet hatása a hangyasav bontásánál (zárt batch reaktorban végzett vizsgálatok).^[9]

Az 6. ábrán látható hogy a hőmérséklet változtatásával, hogyan változik a fejlődő hidrogén mennyisége az idő függvényében. 100 és 120 °C-on alig pár perc alatt eléri a maximális konverziót, amely nagyon jól használhatóvá teszi ezt a folyamatot.

Vizsgálatokat végeztek FTIR spektroszkópiával a gáztérből vett mintákon, és abban CO-ot nem detektáltak, így ezen rendszerben nem vagy csak minimális mennyiségű (> 3 ppm) CO keletkezik.

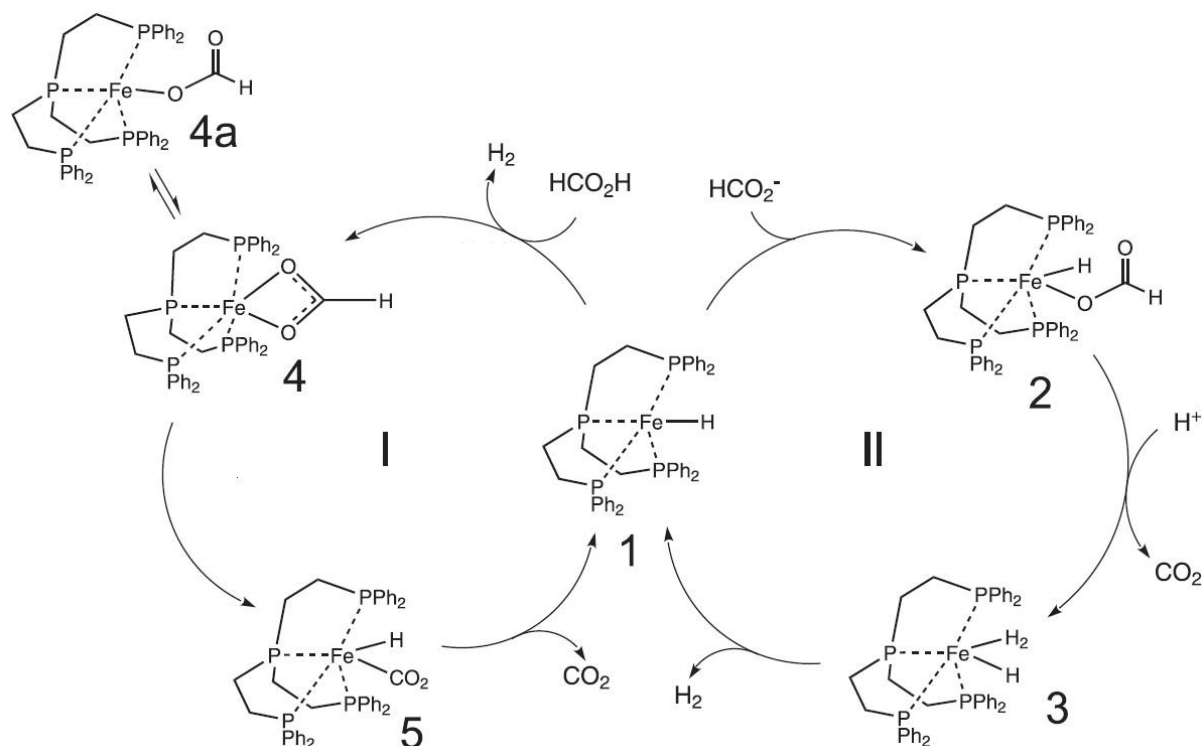
A méréseket elvégezték állandó nyomás alatt is, egy zárt 50 ml-es reaktorban. 12 ml katalizátor oldathoz folyamatosan adagolták a HCOOH / HCOONa elegyet és mérték a fejlődő gáz mennyiségét, majd az adatok segítségével meghatározták az óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) értékeket.

T [°C]	HCOOH input [$\text{mL}^{-1} \text{min}^{-1}$]	H_2 outflow [$\text{mL}^{-1} \text{min}^{-1}$]	TOF [h^{-1}]
100	0.21 ± 0.01	140 ± 10	230 ± 5
120	0.42 ± 0.01	290 ± 10	460 ± 24

HCOOH/HCOONa (9:1, 4M), $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ (125 mm), tppts (250 mm)

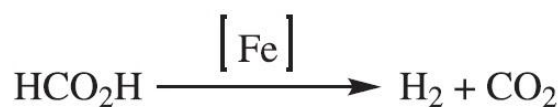
4. táblázat: A meghatározott TOF értékek.

A HCOOH bontásában legaktívabb katalitikus rendszer kidolgozása is a korábban már említett két kutatócsoport (Beller valamint Laurenczy) nevéhez fűződik. A hangyasavat környezetbarát propilén karbonátban oldották fel és 0,005 mólszázaléknyi katalizátort alkalmaztak *in situ* körülmények között (katalizátor prekursor: $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ligandum: *trisz*[(2-difenilfoszfino)etil]foszfin). Minden további adalék vagy bázis hozzáadása nélkül 9425 h^{-1} óránkénti katalitikus ciklusszámot mértek. 80 °C-ra emelve a hőmérsékletet pedig ennek majd csaknem tízszeresét 92000 h^{-1} kapták. Multinukleáris NMR és egyéb spektroszkópiai módszerek alkalmazásával valamint molekuladinamikai számítások alapján a 7. ábrán látható mechanizmus javaslatot tették.^[10]



7. ábra: A vaskatalizált hangyasav bontás javasolt mechanizmusa.^[10]

A hangyasavat más-más katalizátor alkalmazásával is bontották, de a legjobb eredményeket a fent említett rendszer mutatta. A következő táblázat mutatja az elért eredményeket katalitikus ciklusszámban és fejlődött gázmennyiségben egyaránt. Megállapították, hogy az alkalmazott katalizátorok órákon keresztül semmit sem veszítenek aktivitásukból.



Entry	Catalyst	V_{2h} (mL)	V_{3h} (mL)	TON _{2h}	TON _{3h}
1	$[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{PP}_3$	146	215	562	825
2	$[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 2\text{PP}_3$	333	505	1279	1942
3	$[\text{FeH}(\text{PP}_3)]\text{BF}_4$	194	295	745	1135
4	$[\text{FeH}(\text{PP}_3)]\text{BF}_4 / \text{PP}_3$	319	500	1227	1923
5	$[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{PP}_3)]\text{BF}_4$	189	294	727	1129
6	$[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{PP}_3)]\text{BPh}_4$	174	264	670	1015
7	$[\text{FeCl}(\text{PP}_3)]\text{BF}_4$	0.4	0.4	—	—

5. táblázat: Vaskatalizált hangyasavbontásban elért eredmények.

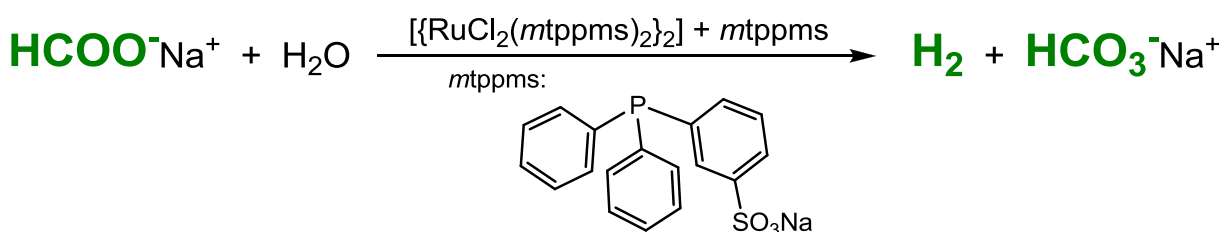
A gázteret gázkromatográffal vizsgálták, és a $\text{H}_2:\text{CO}_2$ 1:1 arányú elegye mellett a CO mennyisége minden esetben kevesebb mint 10 ppm. Ez különösen fontos, hisz a szénmonoxid mérgezi az üzemanyagcellákban alkalmazott katalizátorokat.

Ezekben az esetben csak hidrogén előállítás történik, ugyanis az alkalmazott katalizátor nem vagy csak nagyon erélyes körülmények között képes katalizálni a képződő termék (CO_2 , CO_2 -amin) visszahidrogénezését. Így a konkrét rendszerek mint alternatív energiaforrások alkalmazhatók, azonban a hidrogén kémiai tárolására továbbra sem alkalmasak egyetlen zárt rendszerben. Így ezen módszer csak azt teszi lehetővé, hogy a hangyasavat üzemanyagként használjuk kőolajszármazékok helyett. Már ezen alkalmazási móddal is csökkenne a CO_2 kibocsátás, mert az 1. táblázatban látható, hogy a hidrogén háromszor nagyobb égéshővel rendelkezik, mint az eddig alkalmazott üzemanyagok.

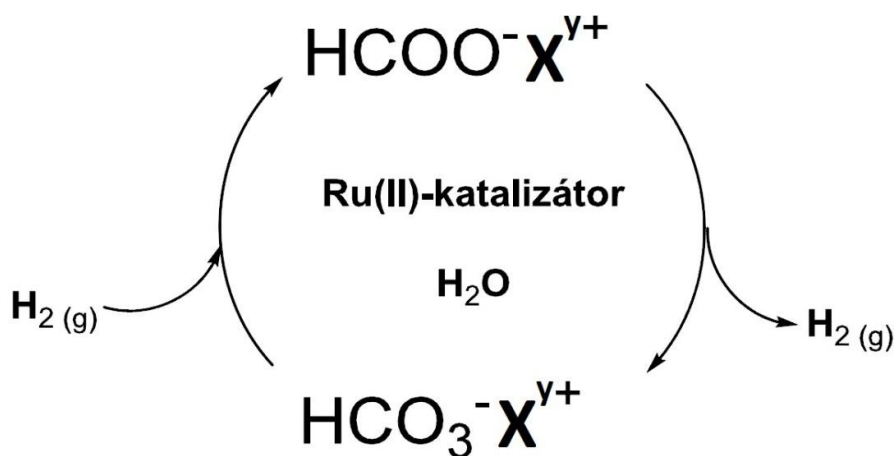
1.4. Kutatási előzmények

A MTA – DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport munkájába kapcsolódtam be. A kutatócsoport nátrium-formiát homogén katalitikus bontását vizsgálta $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ vízoldható komplex katalizátor alkalmazásával. A formiátoknak egy régóta ismert fontos tulajdonsága^[12], hogy katalizátorok alkalmazásával vizes oldatban hidrogént vagyunk képesek kinyerni belőlük. A folyamat során hidrogénkarbonát ion képződése mellett hidrogén gáz fejlődik, míg ugyanez a reakció visszafelé is lejátszatható, ami akár a hidrogén kémiai tárolásának megoldását is jelentheti.

Ahhoz hogy ezt a tárolási folyamatot megoldhassuk a legfontosabb, hogy megfelelő katalizátorokat találjunk vagy fejlesszünk ki. A kutatócsoport által alkalmazott [Ru] katalizátor megfelelő mind a hidrogén fejlesztésben, mind pedig a visszahidrogénezésben is.^[13]

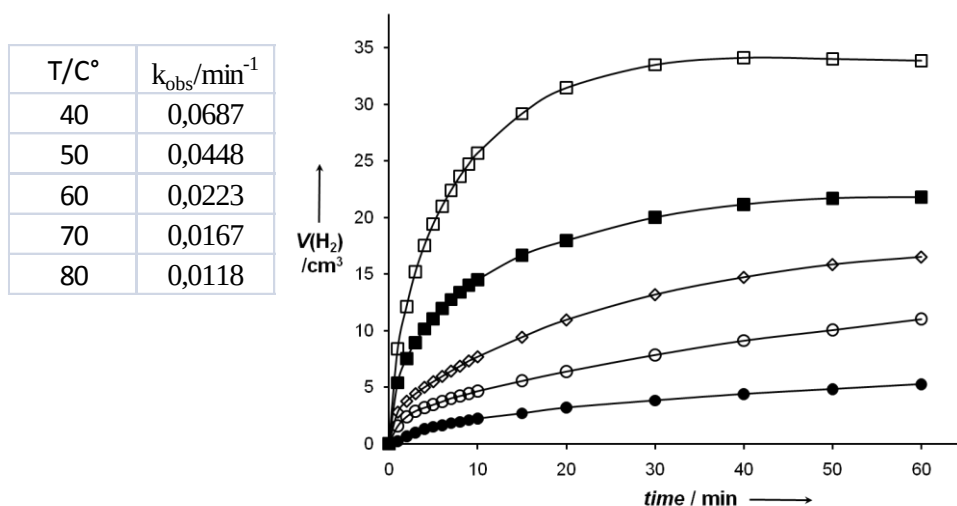


8. ábra: A Na-formiát homogén-katalitikus bontása Ru-komplex katalizátorral.^[14]



9. ábra: Hidrogéntárolásra alkalmas katalitikus ciklus a formiát-hidrogénkarbonát rendszerben.

Különböző hőmérsékleteken végezve a bontást atmoszférikus gázbürettában a 10. ábrán látható gázfejlődési görbéket kapjuk. A megfelelő módon elvégezve a gázfejlődési görbék linearizálását meghatározhatók a bomlásra jellemző kezdeti reakciósebességi együtthatók, ezeket rendre feltüntettem az ábrán is.

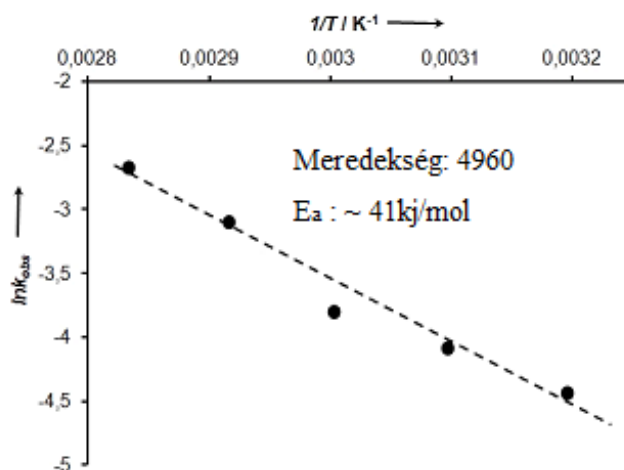


$\text{kat: } [\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]; [\text{Ru}] = 2 \text{ mM}; [\text{mtpms}] = 8 \text{ mM};$

$[\text{HCOONa}] = 0,24 \text{ M}; p_{\text{teljes}} = 1 \text{ bar}; V_{(\text{H}_2\text{O})} = 5,5 \text{ mL}$

10. ábra: A fejlődött hidrogén gáz mennyisége az idő függvényében.

A 11. ábrán látható módon elvégezve az Arrhenius-ábrázolást [$\ln(k_{\text{obs}}) - 1/T$ függvény] meghatározható a reakcióhoz tartozó látszólagos aktiválási energia értéke is, ami 41 kJ/mol értéknek adódott.



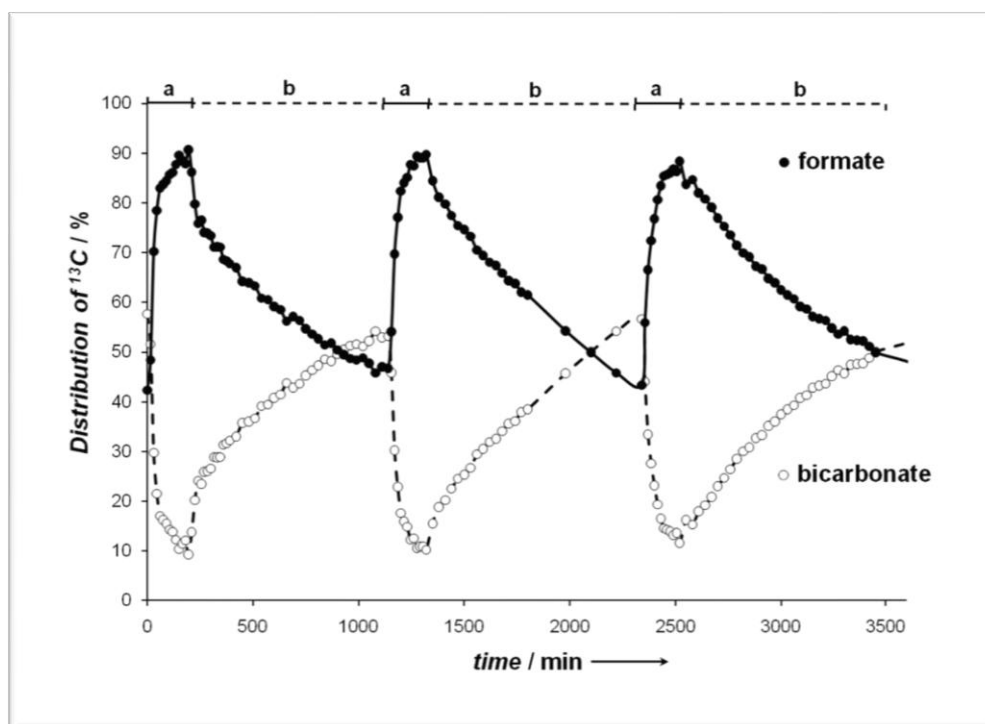
kat: $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$; $[\text{Ru}] = 2 \text{ mM}$; $[\text{mtppps}] = 8 \text{ mM}$;

$[\text{HCOONa}] = 0,24 \text{ M}$; $p_{\text{teljes}} = 1 \text{ bar}$; $V_{(\text{H}_2\text{O})} = 5,5 \text{ mL}$

11. ábra: A látszólagos aktiválási energia meghatározása Arrhenius-ábrázolással.

A nátrium-formiát bontásával képződő hidrogénkarbonát iont a katalizátor képes nagyobb hidrogénnyomás alatt visszahidrogéneezni formiáttá.^[14] Ez például nyomásálló NMR-csőben is kivitelezhető és NMR-technika alkalmazásával folyamatosan, a rendszer kinyitása nélkül követhető nyomás alatt is. Ezen kísérleteket elvégezve azt tapasztalták, hogy az alkalmazott körülmények között a bomlás lassabban megy végbe, mint a visszahidrogénezés (12. ábra). A visszahidrogénezés sebessége körülbelül háromszoros.

A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -katalizátor alkalmasnak bizonyult a formiát-hidrogénkarbonát rendszerben történő reverzibilis hidrogén tárolására vizes oldatokban. Mint az látható a 12. ábrán a feltöltési szakaszban (100 bar H_2 -alatt) a formiát aránya folyamatosan nő a hidrogénkarbonáthoz képest, azaz a hidrogén kémiai megkötődik az oldatban. A kisütési szakaszban (a nyomást leengedve 1 bar-ra) pedig a hidrogénkarbonát mennyisége nő és H_2 -gáz fejlődik az oldatból. Ez a körfolyamat alkalmas a hidrogén kémiai tárolására vizes oldatokban.



kat: $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppms})_2\}_2]$; $[\text{Ru}] = 10 \text{ mM}$; $[\text{mtppms}] = 42,5 \text{ mM}$; $[\text{NaH}^{13}\text{CO}_3] = 257 \text{ mM}$;
 $T = 83^\circ\text{C}$, $V(\text{D}_2\text{O}) = 2 \text{ mL}$

a: feltöltés $p_{(\text{H}_2)} = 100 \text{ bar}$; **b:** kisütés $p_{(\text{H}_2 \text{ kiindulási})} = 1 \text{ bar}$

12. ábra: A HCO_3^- - HCOO^- jelek arányának változása.^[14]

2. Célkitűzés

Kutatásom célkitűzéseként jelöltem meg, hogy bekapcsolódva a kutatócsoport munkájába összehasonlítom a forgalomban kapható formiátok vizes oldatának bomlási sebességeit, meghatározom a TOF (óránkénti katalitikus ciklusszám - a reakciósebességre jellemző mennyiség, amelyet a szakirodalom általánosan használ az egyes katalizátorok aktivitásának jellemzésére) értékeket a különböző hőmérsékleteken, és ezekből meghatározom a látszólagos aktiválási energia értékeket. Továbbá megpróbálok magyarázatot találni az egyes kationok sebességnövelő illetve csökkentő hatásának okaira.

3. Kísérleti rész

3.1. Alkalmazott katalizátor és ligandum előállítása

Katalizátorként $[{\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2}]_2$ komplexet használtam melyet a kutatócsoport által évtizedek óta alkalmazott recept alapján állítottam elő.^[15]

Előállítás:

60 ml 96 %-os oxigénmentesített etanolhoz melegítés közben 6,75 mmol (2,7 g) mtpmps ligandumot adtam, majd a ligandum feloldódása után szilárd állapotban 1,15 mmol (300mg) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ot adtam a rendszerhez. Reflux hőmérsékleten kevertettem 2 órán át és közben fokozatosan képződött a termék. A refluxáltatás után lehűtöttem, majd a narancssárgás csapadékot G4-es Schlenk üvegszűrőn inert körülmények között szűrtem, majd éterrel mostam.

Ligandumként mtpmps-t (monoszulfonált-trifenil-foszfin) használtam, melyet szintén a már évtizedek óta alkalmazott recept alapján állítottam elő.

Előállítás:

Trifenil-foszfin szulfonálásával készítjük. 30 g trifenil-foszfint mértem be, és 60 cm³ 20%-os óleumban oldottam fel jeges fürdő mellett, ugyanis az oldás nagy mennyiségű hő fejlődése mellett megy végbe. A 30 g anyagot 30 perc alatt kanalanként adagoltam az óleumba sűrű rázogató mellett. Az oldás után 50g jégre öntöttem az oldatot 3 részletben majd, az általam készített 50 % nátrium-hidroxid oldattal semlegesítettem. A semlegesítéshez kb. 95 cm³ oldatra volt szükség. Ezt a folyamatot is jeges hűtés mellett végeztem el, nagyon lassú adagolás mellett, mert heves reakció mellett játszódik le a folyamat. Az oldat pH-ját 3-4 re állítottam be. A pH beállítása után G4-es Schlenk üvegszűrőn szűrtem az oldatot, majd szárítottam és éjszakára foszfor-pentoxid felett hagytam exsikkátorban. Miután teljesen kiszáradt, az anyagot oldottam 400 cm³ vízben majd 80-85 °C-on tartottam kb. 1 óráig argon áramoltatása közben addig, amíg az összes anyag fel nem oldódott. Eközben ellenőriztem a pH-t és amennyiben nem 2-3 volt adtam hozzá pár csepp tömény kénsavat *pasteur pipetta* segítségével. Ezt követően még melegen (75 °C - on) átszűrtem redős szűrőn, majd a szűrletet addig hűtöttem, amíg ki nem vált az anyag. A kiválás után ismét üvegszűrőn szűrtem vákuum segítségével, majd szárítottam éjszaka foszfor-pentoxid felett.

3.2. Mérési módszer - Gázvolumetria

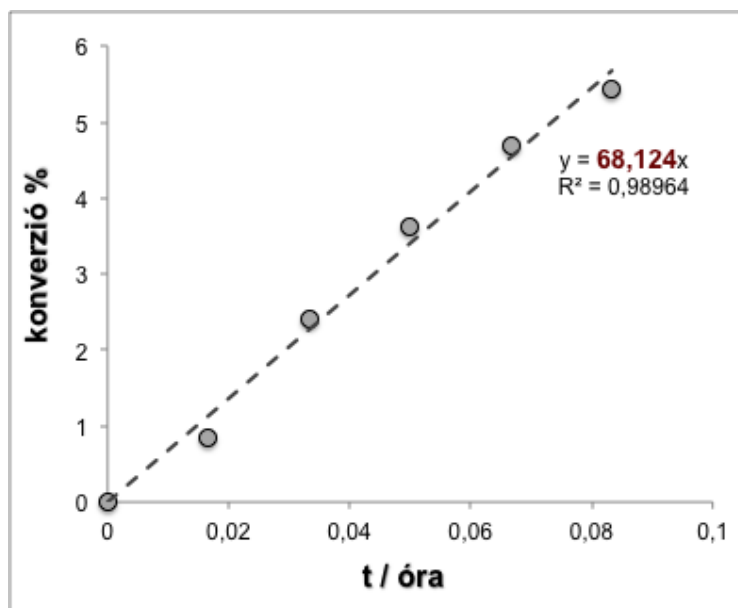
Az alkalmazott mérési módszer a gázvolumetria volt, amellyel a képződött gáz térfogatának változását követtem az időben. Ezen módszer segítségével le tudtam mérni az időegység alatt képződött hidrogén gáz mennyiségét, majd ezen eredményeket felhasználva számolással és ábrázolással határoztam meg a reakcióra jellemző kezdeti sebességekhez tartozó TOF értékeket és az ezekből származtatható látszólagos E_a értékeket.

A méréseket 5 különböző hőmérséklet értéken 40, 50, 60, 70 és 80 °C-on végeztem. Az egész rendszert Julabo termosztáttal tartottam a szükséges hőmérsékleten. A katalizátor érzékeny oxigénre a koordinálódó ligandum oxidációján keresztül, ezért argon atmoszférát alkalmaztam a mérések során. A használt folyadékokat is gondosan oxigénmentesítettem, minden mérés előtt. Az inert atmoszféra kialakításához és az oxigén mentesítéshez, a vákuumot Divac vákuumszivattyú szolgáltatta.

Minden mérést legalább háromszor végeztem el, de amelyek nem voltak az elfogadható hibahatáron belül azokat többször is megismételtem. Az adatok leolvasását 1-10 percig percenként, 10-30 perc között 5 percenként, majd 30-60 percek között 10 percenként végeztem. Ezekben az esetekben a mérési hibahatárt $\pm 0,5\text{mL}$ gázmennyiségben határoztuk meg. A kiértékeléshez-számolásokhoz használt eredmények ezen szórásba eső mérési eredmények átlagértékei voltak.

3.3. Az eredmények értékelése - óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF)

Az óránkénti katalitikus ciklusszám a reakciósebességre jellemző mennyiség. Meghatározása úgy történt, hogy minden adott hőmérséklethez a mért gázfejlődések átlagából konverziót számoltam az adott időpontokhoz. Ezen értékeket ábrázolva és a kezdeti szakaszokhoz egyenest illesztve (13. ábra) az egyenes meredekségéből számolható a kezdeti sebességekhez tartozó TOF érték.



13. ábra: HCOONa-bomlás konverzió értékének változása az időben 40°C-on.

A kezdeti konverzió értékekre illesztett egyenes meredekségéből számolható a 100% konverzióhoz tartozó idő: $t_{(100\%)} = 100/m$ [a példában 1,468 óra], mivel a 100% konverzió 120 katalitikus ciklust jelent az esetek döntő többségében, ezzel a $t_{(100\%)}$ értékkel osztva a 120-as értéket (vagy a mindenkor szubsztrátum/katalizátor arányt) kapjuk az óránkénti katalitikus ciklusszámot, azaz a TOF [$81,7 \text{ óra}^{-1}$ a példában] értéket óra^{-1} egységben.

3.4. Látszólagos aktiválási energia meghatározása

Az egyes hőmérsékletekre meghatározott TOF értékekre - hasonlóan a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggésének esetében - is alkalmazható az Arrhenius-összefüggés amely segítségével grafikusán meghatározható a reakció látszólagos aktiválási energia értéke. Azaz, ha az Arrhenius-összefüggés linearizált formáját alkalmazzuk, vagyis $\ln(\text{TOF})$ értékeit ábrázoljuk a T^{-1} függvényében akkor a kapott pontokra egyenest illesztve az egyenes meredeksége az $E_a R^{-1}$ -gyel lesz egyenlő. Ebből pedig a látszólagos aktiválási energia számolható.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. HCOOLi szubsztrátummal végzett mérések

A méréseket zárt rendszerben inert - argon - atmoszféra alatt hajtottam végre egy atmoszférikus gázbürettához kapcsolt termosztált reakcióedényben. Az alkalmazott katalizátort [$\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2$] $_2$ és a megfelelő Ru:P arány eléréséhez a feleslegben adott mtpmps ligandumot szilárdan mértem be analitikai mérlegen, majd a reakciótérbe juttatás után lezártam azt és vákuum segítségével légmentesítettem a komplett rendszert, majd feltöltöttem a rendszert argonnal. Ezek után előzetesen Schlenk-technika használatával oxigénmentesített desztillált vízben oldottam a katalizátort melyet fecskendő segítségével szeptumon keresztül juttattam a rendszerbe. A katalizátor teljes feloldódása és a vízgőz egyensúlyi nyomásának a beállta után az előre elkészített és szintén oxigénmentesített HCOOLi törzsoldatot fecskendeztem a rendszerbe. A formiátoldat hozzáadása után a reakció azonnal megindul (buborékképződés), így a $t=0$ időpont minden esetben a formiát oldat befecskendezése volt. A megadott időpillanatokban leolvasva a gázbürettát, meg tudtam állapítani az időegység alatt fejlődött hidrogén gáz mennyiségét.

A méréseket körülbelül 120:1 szubsztrátum:katalizátor aránnyal hajtottam végre. A rendszerben a lítium formiát koncentrációja 240 mM volt, míg a Ru-koncentráció 2 mM a mtpmps ligandum pedig 8 mM-os koncentrációban volt jelen az oldatban.

A kapott eredményeket Microsoft Office Excel program segítségével ábrázoltam. Az ábrázolt értékekből a 3.3. fejezetben részletezett módon megállapítottam az óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) értékeket minden hőmérsékletre. Az eredményeket a 6. táblázat tartalmazza.

Hőmérséklet	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
TOF	69	170	314	487	605

6. táblázat: HCOOLi-bomlásának kezdeti sebességeihez tartozó TOF értékek [h^{-1} egységben].

4.2. HCOOK szubsztrátummal végzett mérések

A kálium formiát esetében hasonlóan a Li-formiát esetében azonos reakciókörülményekkel és módszerekkel dolgoztam, ebben a mérőszorozatban is ugyanolyan ábrázolásokkal és számolásokkal határoztam meg az eredményeket, melyeket a 7. táblázat tartalmaz.

Hőmérséklet	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
TOF	65	173	300	502	584

7. táblázat: HCOOK-bomlásának kezdeti sebességeihez tartozó TOF értékek [h^{-1} egységben].

4.3. HCOONa szubsztrátummal végzett mérések

A nátrium formiáttal való mérések főként az általam összeállított rendszer ellenőrzésére szolgáltak, elsősorban reprodukálni szerettem volna a kutatócsoportban korábban elért eredményeket.^[14] Ezek reprodukálásával bizonyítottam, hogy az összeállított rendszerrel és részben eltérő kiértékelési módszerrel pontosan ugyanazon látszólagos aktiválási energia határozható meg.

A koncentrációk és arányok megegyeznek a 4.1.-ben használtakkal. A primer mérési eredményekből kiszámolható TOF értékek a 8. táblázatban láthatóak.

Hőmérséklet	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
TOF	82	196	274	476	592

8. táblázat: HCOONa-bomlásának kezdeti sebességeihez tartozó TOF értékek [h^{-1} egységben].

4.4. HCOOCs szubsztrátummal végzett mérések

Már a primer gázképződésekből arra lehetett következtetni, hogy a cézium formiát bomlása a leggyorsabb az alkalmazott alkálifém-formiátok közül. A számított TOF értékek a primer gázfejlődési adatokból vártak megfelelően itt a legmagasabbak. Ugyanakkor 40 °C-on a bomlás csak nagyon lassan indult meg, ezért ebben az esetben a kezdeti sebességre jellemző TOF értéket nem tudtam számolni. A használt koncentrációk és arányok ebben az esetben is megegyeznek a már fentebb 4.1.-ben leírtakkal. A magasabb hőmérsékletre vonatkozó adatok a 9. táblázatban láthatóak.

Hőmérséklet	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
TOF	n.a.	291	466	693	771

9. táblázat: HCOOCs-bomlásának kezdeti sebességeihez tartozó TOF értékek [h^{-1} egységben].

Látható hogy már 30 °C hőmérséklet emelésre a TOF érték több mint két és félszeresére nő. Ez nagyon előnyös is lehet hiszen látható hogy már kis hőmérséklet érték változással is nagy mértékben meg tudjuk gyorsítani a hidrogén fejlődési sebességét, melynek a gyakorlati alkalmazásban nagyon fontos szerepe lehet.

4.5. (HCOO)₂Mg szubsztrátummal végzett mérések

A (HCOO)₂Mg oldhatósága rosszabb mint az eddig vizsgált formiátok oldhatósága így csökkenteni kellett az alkalmazott koncentrációkat. Az 1:120 szubsztrátum:katalizátor arány fenntartása érdekében a katalizátor, és így a ligandum koncentrációját is csökkentettem. Ebben az esetben 115 mM-os formiát törzsoldattal dolgoztam (az oldhatóság ennyit tesz lehetővé a formiát oldaláról), és így a HCOO⁻ koncentrációja 230,35 mM. A bomlás 40 °C-on nem vagy csak nagyon kis mértékben megy végbe így ezen a hőmérséklet értéken nem tudtam meghatározni az óránkénti katalitikus ciklusszám értékét.

Hőmérséklet	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
TOF	n.a.	28	92	165	207

10. táblázat: (HCOO)₂Mg-bomlásának kezdeti sebességeihez tartozó TOF értékek [h⁻¹ egységben].

4.6. (HCOO)₂Ca szubsztrátummal végzett mérések

A magnézium formiáthoz hasonlóan a kalcium esetében is szükség volt koncentrációcsökkentésre az oldhatósági problémák miatt. Így ebben a mérésorozatban 110 mM-os törzsoldatot használtam így a formiátion koncentráció 220 mM. A meghatározott TOF értékek alapján, ezen bomlási folyamat is lassabbnak adódott mint az alkálifém formiátokkal végzett kísérletekhez képest. A számszerű eredményeket a 11. táblázat tartalmazza.

Hőmérséklet	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
TOF	22	120	202	261	401

11. táblázat: A Ca(HCOO)₂ bomlásának kezdeti sebességeihez tartozó TOF értékek [h⁻¹ egységben].

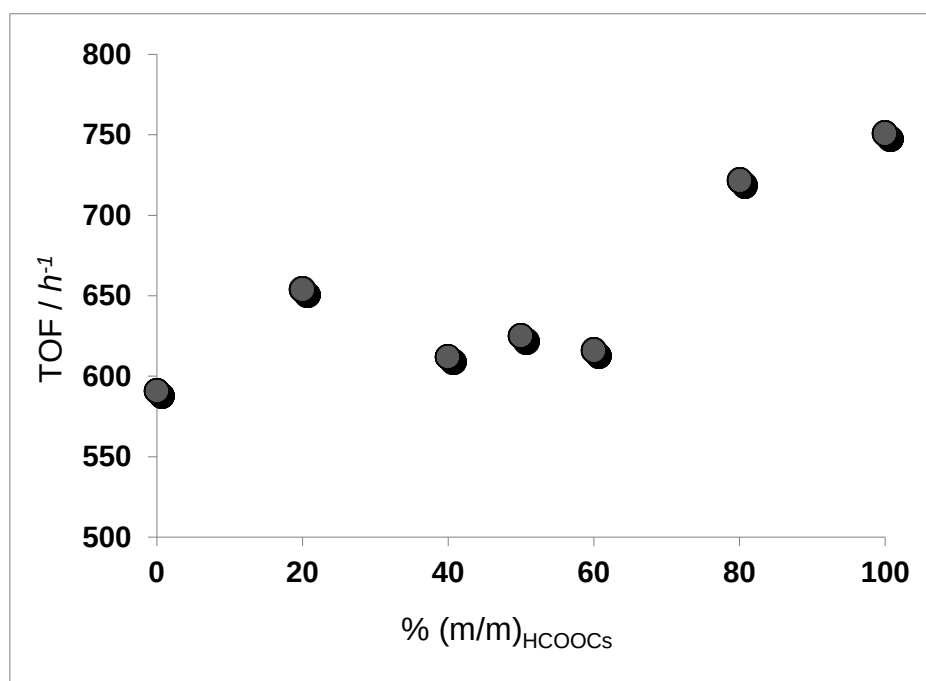
4.7. HCOONa/HCOOCs keverékekkel végzett mérés

A HCOOCs-tal kapott „kiugró” TOF értékeket figyelembe véve elvégeztem egy olyan méréssorozatot amelyben a Na/Cs arányát változtattam. Arra voltunk kíváncsiak, hogy vajon a Cs-ion hozzáadása gyorsítja-e a Na-só bomlását. A vizsgálatok során az oldatban jelen lévő (HCOO^-) koncentrációja ebben az esetben is 240 mM volt, csak a kationok arányát változtattam és a szubsztrátum:katalizátor arány is 1:120 maradt. A meghatározott TOF értékek a 12. táblázatban láthatóak.

Cs^+ %(m/m)	0	20	40	50	60	80	100
TOF	592	654	612	625	616	722	751

12. táblázat: A TOF értékek változása az összetétel függvényében [h^{-1} egységben].

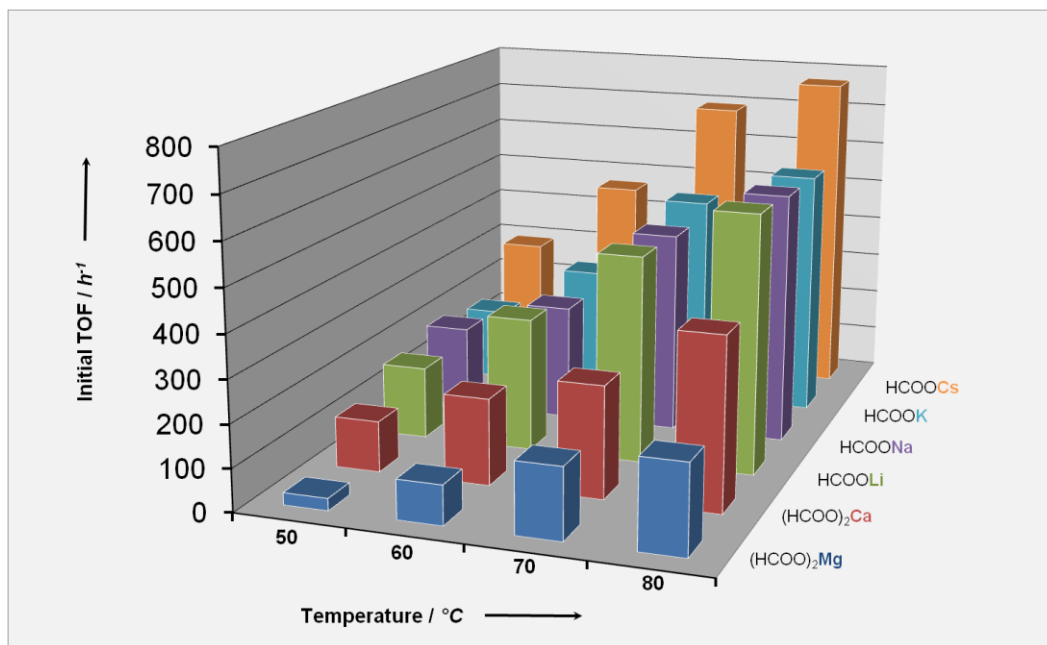
A táblázatban szereplő értékeket grafikusán is ábrázoltam (14. ábra). A kapott görbéből jól leolvasható, hogy 80 %(m/m) HCOOCs arányig a számítható TOF értékek változása nem jelentős, majd 80 % fölött exponenciálisan nő. Megállapítható ezek alapján, hogy nem a Cs-ionok növelik a HCOONa bomlásának sebességét, hanem a Na-ionok lassító hatása érvényesül inkább a HCOOCs bomlásának esetében.



14. ábra: A TOF értékek változása az összetétel függvényében.

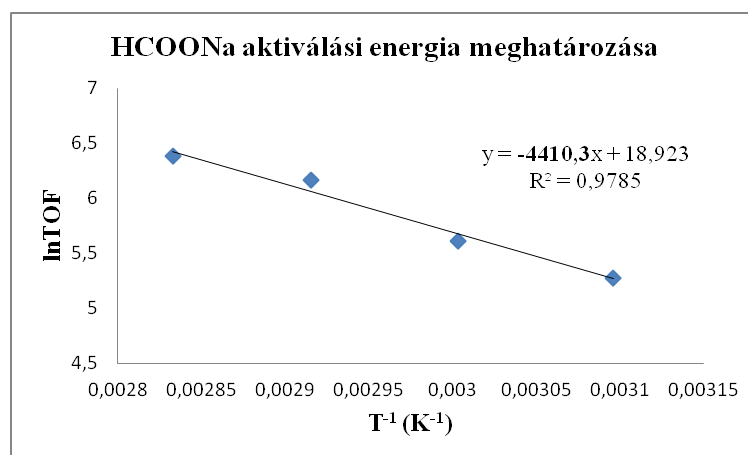
4.8. Látszólagos E_a értékek meghatározása

A 4.1.-4.7. fejezetben meghatároztam a Li, K, Na, Cs, Mg és Ca-formiátok bomlásának különböző hőmérsékletekhez tartozó TOF értékeket (15. ábra).



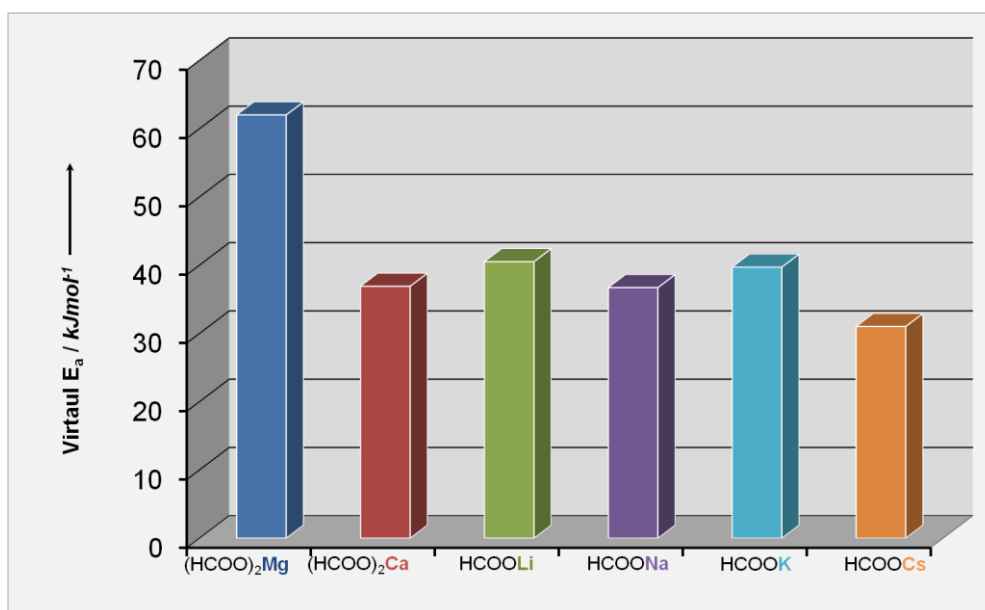
15. ábra: A meghatározott TOF értékek a különböző kationok esetében.

A kapott eredményekre alkalmazva az Arrhenius-összefüggést (példa a HCOONa-esetében 16. ábra) kiszámítottam a látszólagos aktiválási energia értékeket minden egyes kation esetében.



16. ábra: Arrhenius-ábrázolás a HCOONa bomlása esetében.

A 17. ábrán mutatom be – táblázatosan is – a meghatározott látszólagos aktiválási energia értékeket.



Formiát	$(\text{HCOO})_2\text{Mg}$	$(\text{HCOO})_2\text{Ca}$	HCOOLi	HCOONa	HCOOK	HCOOCs
E_a (kJ/mol)	62	36,9	40,5	36,7	39,7	31

17. ábra: Látszólagos E_a értékek a különböző alkáli- és alkáliföldfém-formiátok bomlására

A látszólagos aktiválási energia értékek a kezdeti TOF eredményeknek megfelelően alakultak. A magnézium-formiát esetében kaptam a legmagasabb értéket és a Cs-esetében adódott a legkisebb E_a . Érdekes, hogy a Ca-formiát bomlása ugyan jóval lassabb az alkálifém kationt tartalmazókhöz képest, de ez mégsem tükröződik a számolt aktiválási energia értékben. Ennek magyarázata lehet, hogy az egyes hőmérsékleteken meghatározott TOF értékek közötti különbség közelebb áll arányaiban az alkálifém-formiátokhoz, mint a Mg-formiátnál meghatározott különbséghez.

5. Összefoglalás

Alkálifém- és alkáliföldfém-formiátok homogén katalitikus bontását tanulmányozva megállapítottam, hogy a különböző kationokat tartalmazó sók bomlási sebessége változik. Megállapítottam hogy Mg^{2+} és Ca^{2+} kation tartalmú rendszerek sokkal lassabban bomlanak az adott körülmények között, mint a Li^+ , Na^+ , K^+ illetve Cs^+ tartalmú rendszerek. A lítium, nátrium és kálium formiátsók hasonló sebességgel bomlanak. A Cs^+ kation tartalmú oldattal való vizsgálatok esetében a meghatározott TOF értékek láthatóan nagyobbak, mint az összes többi formiát esetében. Következtetésképpen elmondható, hogy a vizes oldatokban az alkalmazott Ru-komplex katalizátorral a leggyorsabban a HCOOCs bomlik így a későbbi gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából ezzel a formiáttal érdemes folytatni a vizsgálatokat.

Minden formiát esetében az Arrhenius-összefüggés grafikus formáját alkalmazva meghatároztam a látszólagos aktiválási energia értékeket. Ezek rendre a vártak szerint alakultak a TOF értékek változásával, azaz a legnagyobb E_a a $(\text{HCOO})_2\text{Mg}$ -hoz míg a legkisebb a HCOOCs -hoz tartozik.

Ezen különbségek pontos magyarázatának felderítése nagy segítség lehet, hogy közelebb kerüljünk egy megfelelő hidrogéntárolási módszerhez, melynek köszönhetően felhagyhatunk az eddig alkalmazott üzemanyagok használatával, és környezetbarátabbá tehetjük a mindennapi energiatermelést, energiafelhasználást.

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megragadni az alkalmat, hogy köszönetet nyilvánítsak és kifejezzem hálámat azoknak, akik nélkül ezen dolgozat nem jöhetett volna létre.

Prof. Dr. Joó Ferencnek a sok szakmai segítségéért, és a lehetőségért hogy a Kutatócsoportnál végezhettem az eddigi munkámat.

Dr. Papp Gábornak témavezetőmnek köszönöm a sok órát, melyet arra szentelt hogy segítse munkámat.

Köszönettel tartozom a D601/602-es laboratórium dolgozóinak a sok segítségéért.

A kutatás az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával (TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007), (TÁMOP-4.2.2/B-10/-1-2010-0024) valamint az OTKA (K 101372) támogatásával valósult meg.

7. Irodalomjegyzék

- [1] B. C. H. Steele, A. Heinzel *Nature* **2001**, 414 345
- [2] Garaguly József *Doktori Értekezés, BME Közlekedésmérnöki Kar, MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutató Intézet, Budapest, 1998*
- [3] A. Züttel *Materialstoday* **2003**, Vol 6, Iss 9, 24–33
- [4] <http://www.magnasteyr.com>, <http://www.spiegel.de>
- [5] <http://www.nrel.gov>
- [6] <http://scifinder.cas.org>
- [7] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, and M. Beller *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3962 – 3965
- [8] C. Fellay, Paul J. Dyson, and G. Laurenczy *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3966 – 3968
- [9] C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, G. Laurenczy *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3752 – 3760.
- [10] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gartner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller *Science* **2011**, 333, 1733-1736.
- [11] I. Józai, F. Joó *J. Mol. Catal. A* **2004**, 224, 87
- [12] H. Wiener, Y. Sasson, J. Blum *J. Mol. Catal.* **1986**, 35, 277 – 284.
- [13] J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó *Appl. Catal. A* **2003**, 255, 59 – 67.
- [14] G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, F. Joó *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10433
- [15] F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A. C. Bényei, T. Decuir, D. J. Darensbourg *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 1–8.
- [16] <http://www.hit-team.net>