B 3627

Új típusú mezopórusos anyagok szintézise és vizsgálata

SZTE Egyetemi Könyvtár
SZEGED
13.

Ph.D. értekezés

Tézisek

Fudala Ágnes

József Attila Tudományegyetem

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged

1999

Előzmények és célkitűzések

Az utóbbi húsz évben jelentős mértékben megnőtt azoknak az irodalmaknak a száma, melyek olyan új típusú anyagok kifejlesztésével foglalkoznak, amelyeket eredményesen használhatnak fel heterogén katalizátorként és adszorpciós folyamatokban adszorbensként. Ezeknek két típusát alkalmazzák széles körben: a mikropórusos (pórusátmérő ≤ 2 nm) és a mezopórusos (pórusátmérő ~ 2-50 nm) szervetlen vegyületeket. A szilikát és/vagy alumínium-szilikát mezopórusos molekulaszűrők 1992-ben történt felfedezése fellendülést hozott az új szerkezetű és összetételű pórusos anyagok előállításának területén. Ezeknek a mezopórusos szerkezetű anyagoknak mint katalizátoroknak az előállítása lehetőséget biztosít olyan nagyméretű molekulák átalakítására, amelyek jelen vannak a nyersolaj feldolgozás nehéz párlataiban, vagy például a finomkémiai szintézisek reaktánsai és termékei között. Az újfajta katalizátorcsaládhoz (M41S) tartozó anyagok jellemzője, hogy igen szűk pórusméret-eloszlással rendelkeznek, melyeknek mérete változtatható a célnak megfelelően 15-100 Å között, fajlagos felületük 700 m^2/g feletti. A hexagonális szerkezetű MCM-41 hátrányos tulajdonsága kis mechanikai és termikus stabilitása. Ezek növelésével kapcsolatban az utóbbi időben számos publikáció jelent meg. Egyik lehetőség a mezopórusos szerkezetek stabilizálására a pillérezett réteges szerkezetek előállítása. Mi ezt a megoldást választottuk.

Az MCM-41 hidrotermális szintézise egy olyan rendszerben történik, amely a

$$SiO_2 - Al_2O_3 - (Na_2O) - TAA_2O - RTMA_2O - H_2O$$

komponenseket tartalmazza. TAA egy szimmetrikus tetraalkil-ammónium vegyület C_1-C_3 hosszú lánccal, RTMA pedig hosszú láncú alkil-trimetil-ammónium kation. A Na_2O zárójelezésa azt jelzi, hogy hozzáadása az elegyhez nem kötelező. Alumínium-forrásként többféle vegyület használható. Az alkalmazott anyagtól függően a kapott MCM-41 tulajdonságai különböznek. A kristályosodás hőmérséklete 50-250 °C-ig terjedhet, ideje 5 perc és 14 nap között változhat. A

templát eltávolításának folyamata befolyásolja a termék tulajdonságait, ezért egyre több próbálkozás születik arra, hogy a templátot minél enyhébb körülmények között távolítsák el. A legelterjedtebben alkalmazott módszerek a termikus kiégetés és az extrakciós eljárás, amelyek azonban több szempontból nem megfelelőek.

Az MCM-41 szintézis a "Liquid Crystal Templating (LCT)" nevű mechanizmus-elképzelés szerint kétféle úton mehet végbe:

- a templát rúd alakú micellái hexagonális szerkezetbe rendeződnek, és ezt követi a szervetlen összetevő ráépülése, vagy
- a szilikát hozzáadása indukálja az izotróp rúdszerű micellák hexagonális összerendeződését, ezzel egyidejűleg megtörténik a szilikát beépülése is.

Munkánk szempontjából nagyon fontos az a tény, hogy e mechanizmus szerint a szintézis egy szakaszában szilikátréteggel bevont rúdszerű templát micellák vannak jelen a szintézisgélben.

A szilikátásványok nagy számával szemben csak kevés réteges szerkezetű alkáli-szilikátot ismerünk. Azokat az anyagokat soroljuk ebbe a családba, melyek kétdimenziós SiO_2-rétegeket tartalmaznak. Ezekben hexagonális elrendeződésű tetraéderek találhatók. Ide tartozik pl. a magadiit, amely duzzadásra képes és kationcserélő rétegeit alkalmas, nagyméretű szervetlen kationokkal egymástól eltávolítva azok kitámaszthatók, ezáltal kétdimenziós csatornarendszer alakul ki. A történések megegyeznek az agyagásványok Keggin-ionokkal való kitámasztásánál megfigyeltekkel.

A mezopórusos kristályos anyagok irodalmát áttanulmányozva láttuk, hogy lehetőség lenne összekapcsolni a réteges szerkezetű anyagok kitámasztási, pillérezési módszerét és az MCM-41 típusú anyag szintézisét úgy, hogy eredményül egy olyan mezopórusos kompozit anyagot kaphassunk, amelynek termikus és mechanikus tulajdonságai jobbak, mint a kiindulási anyagé.

Kísérleti rész

A kísérleti munka során kipróbáltunk több szintézismódszert az MCM-41 és a magadiit előállítására. Ezen anyagok felhasználásával sikeresen szintetizáltunk mezopórusos kompozitokat különböző szilíciumforrás (nátrium-szilikát, Ludox HS-40) alkalmazásával, variálva a két összetevő (magadiit, MCM-41 arányát).

Az alumíniumforrásként alkalmazandó anyagok (alumínium-oxid, alumínium-hidrát, alumínium-hidroxid) közül a magadiit és a kompozit szintéziséhez az alumínium-hidroxid bizonyult a legalkalmasabbnak. Az MCM-41 szintézisénél kipróbált alumínium-izopropoxid és alumínium-szulfát közül ez utóbbit használtuk fel a későbbiekben.

Az MCM-41 szilikátot és mezopórusos kompozitot egyaránt szintetizáltuk különböző hosszúságú szénláncot (C_{12}, C_{14}, C_{16}) tartalmazó trimetil-ammónium-bromid templát felhasználásával.

Ózon felhasználásával kidolgoztunk egy új kiégetési módszert, és tökéletesítettük a templát termikus eltávolításának folyamatát is.

A szintézistermékeket különböző fizikai-kémiai módszerekkel jellemeztük.

Az alapanyagok és a kompozitok jellemzése röntgendiffrakcióval, BET mérésekkel (fajlagos felület és pórusméret-eloszlás meghatározása), infravörös spektroszkópiával, NMR spektroszkópiával, transzmissziós és pásztázó elktronmikroszkóppal készített felvételekkel történt. Összehasonlítottuk az anyagok mechanikai és termikus stabilitását. A potenciális katalizátorok savasságát piridin adszorpcióval megmértük. Katalitikus aktivitásuk jellemzését 1-butén vázizomerizációs reakciójában végeztük el. Felhasználásukat toluol benzil-kloriddal történő alkilezési reakciójában tanulmányoztuk. A kompozit anyagok környezetkémiai aktivitását aromás vegyületeknek vízből való eltávolíthatóságának mértékével jellemeztük.

Új tudományos eredmények

1. Kidolgoztunk egy eljárást új típusú (alumíniummentes, szerkezetalkotóként csak szilíciumot tartalmazó, vagy alumíniumot is tartalmazó) mezopórusos anyag szintézisére rétegszilikát bázison MCM-41 prekurzor felhasználásával.

2. Röntgendiffrakciós vizsgálataink alapján kimutattuk, hogy a kompozit minta felvételén láthatóak a magadiitra és az MCM-41-re jellemző reflexiók. Ebből arra következtettünk, hogy a magadiit nem szolgál másodlagos szilíciumforrásul, hanem valószínűleg a tervezett módon zárja lapjai közé az MCM-41 elemi csöveket.

3. A templáttal kitámasztott magadiit, az ugyanazzal a templáttal szintetizált MCM-41 és kompozit minták diffraktogramjainak összehasonlításából arra következtettünk, hogy az elemi szilikátcsövek valóban a rétegek között lehetnek, hiszen az anyagok első reflexiója a következő sorrendben növekedett: templáttal kitámasztott magadiit < MCM-41 < kompozit.

4. Különböző hosszúságú szénláncot (C_{12}, C_{14}, C_{16}) tartalmazó trimetil-ammónium-bromid templát felhasználásával kompozitot szintetizálva különböző pórusméretű kitámasztott anyagokhoz jutottunk, ami mutatta annak lehetőségét, hogy a kompozitok esetén is befolyásolható a pórusméret ezen az úton.

5. A mezopórusos kompozit anyagok termikus viselkedését tanulmányozva röntgendiffrakciós vizsgálataink alapján kimutattuk, hogy termikus stabilitásuk meghaladja a megfelelő MCM-41-ét.

6. A keresztpolarizációs ^{29}Si MAS NMR eredmények alapján megállapítottuk, hogy a templát eltávolítása során kondenzáció játszódik le a különböző

környezetű -SiOH csoportok között. Erre a megállapításra a Q2, Q3 és Q4 típusú szilíciumatomok koncentrációjának változásából következtettünk. A Q4 típusú szilíciumatomok koncentrációjának növekedése arra is utal, hogy a magadiit és a lemezei között lévő szilikátcsövek között is új Si-O-Si kötések képződnek, így ezek egyszerű módszerekkel nem távolíthatók el a rétegek közül.

7. Infravörös spektroszkópiás vizsgálataink alapján kimutattuk, hogy a benzol reverzibilisen adszorbeálódik mintáinkon, a metanol adszorpciója esetén azonban csak a magadiiton volt reverzibilis az adszorpció, amiből arra következtettünk, hogy az OH-csoportok reaktivitása az MCM-41 és a kompozit esetén hasonló.

8. Infravörös spektroszkópiás és BET méréseinkkel igazoltuk, hogy a kompozit anyag mechanikai ellenállása az összenyomással szemben nagyobb, mint a megfelelő MCM-41-é.

9. A klór-benzol vízből történő adszorpciójának vizsgálatakor megállapítottuk, hogy az alumíniumot nem tartalmazó kompozitok hidrofób sajátságúak, hatékonyan kötik meg a szerves vegyületet vizes oldatból, mely tulajdonságuk alkalmassá teheti az anyagokat környezetvédelmi felhasználásra.

10. Az infravörös spektroszkópiásan követett piridinadszorpciós vizsgálataink alapján savasságuk szerint Al-MCM-41/Al-magadiit > Al-MCM-41/Si-magadiit > Si-MCM-41/Al-magadiit > Si-MCM-41/Si-magadiit sorrendbe lehet rendezni az anyagokat. Ezzel megegyező sorrendet mutattak az 1-butén izomerizációjával, mint tesztreakcióval meghatározott aktivitási értékek is.

11. A toluol benzil-kloriddal történő alkilezési reakciója alapján bebizonyítottuk, hogy az új típusú mezopórusos kompozit anyagok eredményesen alkalmazhatók savas katalizátorként.

12. Továbbfejlesztettük a templáteltávolítás módszerét, így nem levegőben magas hőmérsékleten, hanem ózon jelenlétében alacsony hőfokon el lehet távolítani a szerves anyagot a kompozitból. Ekkor a szerkezet nem sérül és a folyamat hatékonyabb, melyet a röntgendiffrakciós, infravörös spektroszkópiás és NMR spektroszkópiás mérések egyaránt megerősítettek.

Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Az értekezés alapkutatási eredmények összefoglalása, ugyanakkor rámutat néhány alkalmazási lehetőségre is. Napjainkban számos kutató foglalkozik az MCM-41 katalitikus felhasználásának felderítésével. Mivel ebből a szempontból nagyon fontos tulajdonság a mechanikai stabilitás, az MCM-41 helyett az általunk kifejlesztett anyag esetleg eredményesebben alkalmazható ezekben a reakciókban.

Az ózon alkalmazásának az általunk használt módja széleskörűen felhasználható a templát kiégetésére a zeolitszintézisben.

1. *Publikációs jegyzék*

Közlemény:	19	Ebből az értekezés anyagához kapcsolódik:	7
Konferencia előadás:	21	Ebből az értekezés anyagához kapcsolódik:	9

Az értekezés anyagához kapcsolódó közlemények:

1. Preparation of mesoporous composite materials by pillaring magadiite with silica
   Á. Fudala, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, M. Toba, S.I. Niwa and I. Kiricsi
   Mol. Cryst. Liq. Cryst. 311 (1998) 321-326

2. Mesoporous catalyst prepared by pillaring of magadiite with MCM-41 type silicate
   Á. Fudala, I. Kiricsi
   React. Kinet. Catal. Lett. 65 (1998) 47-51

3. Mesoporous materials synthesized by intercalation of silicate tubes between magadiite layers
   Á. Fudala, I. Kiricsi, S.-I. Niwa, M. Toba, Y. Kiyozumi, F. Mizukami
   Applied Catalysis A: General 176 (1999) L153-158

4. Transformation of layer silicates into three dimensional structure by pillaring of aluminium containing magadiite with inorganic polymer ions
   Á. Fudala, Y. Kiyozumi, S.I. Niwa, M. Toba, F. Mizukami, J.B. Nagy and I. Kiricsi
   Stud. Surf. Sci. Catal., (nyomtatás alatt)

5. Interpretation of IR spectra of adsorbed compounds on tectosilicate surfaces
   Á. Fudala, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, M. Toba, S.I. Niwa and I. Kiricsi
   Journal of Molecular Sructure (nyomtatás alatt)

6. Thermal behavior of nanoporous composites
   Á. Fudala, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, M. Toba, S.I. Niwa and I. Kiricsi
   J. Therm. Anal. (nyomtatás alatt)

7. Preparation, characterization and application of the mesoporous composite material of catalytic interest
   Á. Fudala, Z. Kónya, P. Lentz, Y. Kiyozumi, S.-I. Niwa, M. Toba, F. Mizukami, J.B. Nagy and I. Kiricsi
   Microporous Materials (benyújtva)

Egyéb közlemények:

8. Thermogravimetric Investigation
Solid-state ion-exchange procedure of Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} and Fe^{2+} ions into montmorillonite
Á. Fudala, J. Halász and I. Kiricsi
J. Therm. Anal. 47 (1996) 399-406

9. Thermogravimetric characterization of solid-state ion-exchange procedure in zeolites
J. Varga, **Á. Fudala**, J. Halász and I. Kiricsi
J. Therm. Anal. 47 (1996) 391-397

10. ZSM-5 zeolites modified by solid-state ion-exchange for NO decomposition
J. Varga, **Á. Fudala**, J. Halász, Gy. Schöbel and I. Kiricsi
Stud. Surf. Sci. Catal., 94, 665 (1995)

11. Indium and gallium containing ZSM-5 zeolites: acidity and catalytic activity in propane transformation
J. Halász, Z. Kónya, **Á. Fudala**, A. Béres, I. Kiricsi
Catal. Today 31 (1996) 293-304

12. Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support
K. Hernádi, A. Fonesca, J.B. Nagy, D. Bernaerts, **Á. Fudala** and A.A. Lucas
Zeolites 17 (1996) 416-423

13. Nanoscale redox catalysts: Cr- and Cr,Al-pillared layer clays: Characterization and catalytic activity
I. Kiricsi, Á. Molnár. I. Pálinkó, **Á. Fudala**, J.B. Nagy
Solid State Ionics, 101-103 (1997) 793-797

14. Preparation, characterization, and application of new, supported, superacidic heteropoly acid caesium salts
Á. Molnár, T. Beregszászi, **Á. Fudala**, B. Török, M. Rózsa-Tarjáni, I. Kiricsi
Supported Reagents and Catalysts in Chemistry, (1997) 25-31

15. Preparation of carbon nanotubes on the surface of magadiite impregnated with cobalt(II) and iron(III) ions
K. Mukhopadhyay, **Á. Fudala**, K. Hernádi, I. Kiricsi, A. Fonseca and J.B. Nagy
Stud. Surf. Sci. Catal., (nyomtatás alatt)

16. Amino acids, precursors for cationic and anionic intercalation Synthesis and characterization
Á. Fudala, I. Pálinkó, I. Kiricsi
J. Mol. Struct. (nyomtatás alatt)

17. Amino acid-pillared layered double hydroxides and montmorillonite- thermal characteristics
Á. Fudala, B. Hrivnák, I. Pálinkó, I. Kiricsi
Journal of Thermal Analysis (nyomtatás alatt)

18. Behaviour of hydrotalcite and its ferrocyanide-pillared derivative on heat treatment
A. Béres, I. Pálinkó, **Á. Fudala**, I. Kiricsi
Journal of Thermal Analysis (nyomtatás alatt)

19. Selective oxidation of cyclic hydrocarbons with H_2O_2 over Ti- and V-containing zeolite and mesoporous catalysts
J. Halász, **Á. Fudala**, I. Lányi, A. Éll and P. Fejes
Stud. Surf. Sci. Catal. (elfogadva)

Előadások hazai és nemzetközi konferenciákon:

1. Preparation of mesoporous composite materials by pillaring magadiite with silica
Á. Fudala, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, M. Toba, S.I. Niwa and I. Kiricsi
9th International Symposium on Intercalation Compounds, Bordeaux-Arcachon (Franciaország), 1997 máj. 5-9.

2. Characterization and Catalytic Activity of Mesoporous Composite Catalysts prepared by Pillaring of Magadiite with MCM-41 Zeolite
Á. Fudala, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, M. Toba, S.I. Niwa and I. Kiricsi
Third European Congress on Catalysis, Krakkó (Lengyelország), 1997 aug. 31- szept. 6.

3. Mesoporous silicate composite catalysts, synthesis and characterization
Á. Fudala, Y. Kiyozumi, S.I. Niwa, M. Toba, F. Mizukami, J.B. Nagy and I.

Kiricsi
4th Pannonian International Symposium on Catalysis, Smolenice Castle (Szlovákia), 1998 jún. 11-14.

4. Transformation of layer silicates into three dimensional structure by pillaring of aluminium containing magadiite with inorganic polymer ions
Á. Fudala, Y. Kiyozumi, S.I. Niwa, M. Toba, F. Mizukami, J.B. Nagy and I. Kiricsi
12th International Zeolite Conference, Baltimore (USA), 1998 júl. 5-10.

5. Interpretation of IR spectra of adsorbed compounds on tectosilicate surfaces
Á. Fudala, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, M. Toba, S.I. Niwa and I. Kiricsi
XXIV. European Congress on Molecular Spectroscopy, Prága (Csehország), 1998 aug. 23-28.

6. Thermal behavior of nanoporous composites
Á. Fudala, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, M. Toba, S.I. Niwa and I. Kiricsi
7th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Balatonfüred, 1998 aug. 30- szept. 4.

7. Vízkezelésben alkalmazható szilikátkompozit szintézise és vizsgálata
Á. Fudala, I. Kiricsi
The 2nd Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 1996 nov.

8. Vízkezelésben alkalmazható szilikátkompozit szintézise és jellemzése
Szerves, Gyógyszer- és Biokémiai Szimpózium, XIX. KEN, 1996 nov.

9. Vízkezelésben alkalmazható szilikátkompozit szintézise és vizsgálata
Fudala Á., Kiricsi I.,
III. Nemzetközi Környezetvédelmi Szakmai Diákkonferencia, Mezőtúr, 1997 júl. 2-4.

Egyéb előadások:

10. ZSM-5 zeolites modified by solid-state ion exchange for NO decomposition
J. Varga, **Á. Fudala**, J. Halász and I. Kiricsi
ZEOCAT'95, Szombathely, 1995 július

11. Thermogravimetric Investigation of Solid-state ion-exchange procedure of Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} and Fe^{2+} ions into montmorillonite
Á. Fudala, J. Halász and I. Kiricsi
Symposium on Thermal Analysis, Sopron, 1995 szept.

12. Thermogravimetric characterization of solid-state ion-exchange procedure in zeolites
J. Varga, **Á. Fudala**, J.Halász and I. Kiricsi
Symposium on Thermal Analysis, Sopron, 1995 szept.

13. Characterization and reactivity of nanoscale chromia fixed in clay matrix
Á. Molnár, I. Pálinkó, **Á. Fudala**, I. Kiricsi and J.B. Nagy
NATO Advanced Research Workshop on Nanoparticles in Solids and Solutions, Szeged, 1996 nov.

14. Preparation, Characterization, and Application of New, Supported, Superacidic Heteropoly Acid Caesium Salts
Á. Molnár, T. Beregszászi, **Á. Fudala**, B. Török, M. Rózsa-Tarjáni, I. Kiricsi
3rd International Symposium on Supported Reagents and Catalysts in Chemistry, Limerick, (Írország), 1997

15. Selective oxidation of cyclohexane and cyclohexene with H_2O_2 over TiMCM-41 and VMCM-41 catalysts
I. Lányi, **Á. Fudala**, J. Halász and I. Kiricsi
4th Pannonian International Symposium on Catalysis, Smolenice Castle (Szlovákia), 1998 jún. 11-14.

16. Creating chiral enviroment in the solid-state: amino acids applied as precursors for pillaring of Na-montmorillonite and hydrotalcite
Synthesis and characterization
Á. Fudala, I. Pálinkó, I. Kiricsi
4th Pannonian International Symposium on Catalysis, Smolenice Castle (Szlovákia), 1998 jún. 11-14.

17. Preparation of carbon nanotubes on the surface of magadiite impregnated with cobalt(II) and iron(III) ions
K. Mukhopadhyay, **Á. Fudala**, K. Hernádi, I. Kiricsi, A. Fonseca and J.B. Nagy
12th International Zeolite Conference, Baltimore (USA), 1998 júl. 5-10.

18. Amino acids, precursors for cationic and anionic intercalation
Synthesis and characterization
Á. Fudala, I. Pálinkó, I. Kiricsi
XXIV. European Congress on Molecular Spectroscopy, Prága (Csehország), 1998 aug. 23-28.

19. Amino acid-pillared layered double hydroxides and montmorillonite- thermal characteristics
Á. Fudala, B. Hrivnák, I. Pálinkó, I. Kiricsi
7th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Balatonfüred, 1998 aug. 30- szept. 4.

20. Behaviour of hydrotalcite and its ferrocyanide-pillared derivative on heat treatment
A. Béres, I. Pálinkó, **Á. Fudala**, I. Kiricsi
7th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Balatonfüred, 1998 aug. 30- szept. 4.

21. Kiricsi I., **Fudala Á.**, Béres A.
Szintetikus, réteges szerkezetű anyagok kitámasztása
Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 1996 Nov. 15-17.