

**MCM-41 ÉS SBA-15 MEZOPÓRUSOS SZILIKÁTOK  
ELŐÁLLÍTÁSA ÉS SZERKEZETÉNEK  
TANULMÁNYOZÁSA**

**DOKTORI (PH.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI**

**SOLYMÁR EDIT**

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM  
ALKALMAZOTT ÉS KÖRNYEZETI KÉMIAI TANSZÉK  
SZEGED  
2005**

Témavezetők:

Dr. Kiricsi Imre  
Dr. Halász János  
Dr. Kónya Zoltán

## **Bevezetés**

Kémia, modern vegyipar nélkül nincs fejlett civilizáció. A kémiai tudomány és az eredményét hasznosító iparágak – elsősorban a vegyipar – vitathatatlanul nagymértékben hozzájárultak az emberiség életkörülményeinek javításához és anyagi jólétének emeléséhez. Azonban, a tudomány alapján rohamosan fejlődő ipar felelős az emberi környezetben bekövetkezett romlásért, ugyanakkor környezetünk védelmét, épségének megóvását egyebek között éppen a kémia tudományának és alkalmazásának eredményei szolgálják.

A katalitikus technológiák kulcsszerepet játszanak a gazdasági fejlődésben és a vegyipari termelésben. A környezet-szennyezéssel kapcsolatos egyre szigorúbb törvények új, „tisztá technológiák” kifejlesztését és alkalmazását követelik meg, amelyek alapja lehet a heterogén katalízis. Míg a heterogén katalitikus folyamatokat széles körben alkalmazzák a petrokémiai iparban, addig sok finom- és speciális vegyület előállítása folyadékfázisú homogén katalitikus reakción alapul. Számos folyamatot ezek közül még az előző századfordulón fejlesztettek ki, és inkább termelés centrikusak, figyelmen kívül hagyva a reakció során termelődött szerves hulladék és toxikus melléktermékek környezetre gyakorolt hatását. Manapság számolni kell ezen hulladékok ártalmatlanításának költségeivel, melyek gyakran felérnek a termék értékével. A heterogén katalízis mellett szól, hogy könnyebb a termék elválasztása, a katalizátor újrahasznosítása, kevesebb a szennyező melléktermék.

A katalizátorok kutatása során előtérbe került olyan katalizátorok előállítása, melyek előre meghatározott alakú és méretű üregeket és csatornákat tartalmaznak, ahol a reagáló molekula a reakció számára kedvező konformáció felvételére kényszeríthető. A zeolitok voltak az első ilyen csatornákkal és üregekkel rendelkező katalizátorok, amelyeket széles körben alkalmaznak most is elsősorban a petrokémiai iparban, de számos kutatás és cikk foglalkozott azzal, hogy sikeresen alkalmazhatók finom és speciális vegyületek előállításában is. Azonban pórusméret-tartományuk (0,5-1,2 nm) határt szab alkalmazhatóságuknak, mivel nagyobb molekulák nem férnek be az üregekbe, így az aktív centrumok nem hozzáférhetők.

További, nagyobb pórusátmérőjű katalizátorok kutatása során jutottak el a mezopórusos M41S családhoz, melynek legtöbbet vizsgált tagja az MCM-41. Ez az anyag szabályos pórusrendszerrel, de amorf falakkal rendelkezik, így a pórusméret és a beépíthető heteroionok minősége és mennyisége tág határok között változtatható. Ezzel

megindult a különböző fémtartalmú MCM-41 savas és redox katalízisben való alkalmazhatóságának vizsgálata.

Nem sokkal később egy nagyobb pórusátmérőjű, de ugyanolyan rendezettséggel bíró mezopórusos molekulaszűrőt is feltaláltak, melyet SBA-15-nek neveztek el.

Mindkét mezopórusos molekulaszűrő szintéziséhez egy felület aktív szerves anyagra is szükség van, melynek szerepe a szerkezet kialakulásának irányítása, és amit a szerkezet felépülése, rendeződése után el kell távolítani. A hagyományos eltávolítás során azonban a szerkezet sérülhet, így különböző alternatív templát-eltávolítási módokat kezdtek kifejleszteni a kutatók.

## **Célkitűzés**

Az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémia tanszékén intenzíven foglalkoznak két rendezett szerkezetű mezopórusos szilikát család és származékaik szintézisével és az anyagok jellemzésével, valamint alkalmazási lehetőségeikkel. Egyik előzetes eredményük szerint nem csak levegőt, illetve oxigént lehet a templátmolekulák kiegészítésére használni, hanem ózont is. Korábban kidolgozták a rendezett szerkezetű anyagok jellemzésére alkalmas technikákat. Ebbe a kutatásba bekapcsolódva végeztem kísérleti munkámat, amelyek elé az alábbi célokat tűztük ki.

A mezopórusos anyagok szerkezeti stabilitásának vizsgálatához kapcsolódva arra kerestünk választ, hogy a két legtöbbet vizsgált mezopórusos szilikát család, az MCM-41 és az SBA-15 templátmentesítéséhez milyen oxidálószer alkalmazhatóak. Ezért tanulmányoztuk a templát-eltávolítás lehetőségét és következményeit oxigén mellett ózonnal, dinitrogén-oxiddal, nitrogén-dioxiddal. Ezeket a vizsgálatokat elvégeztük nem csak Si-ot hanem más elemeket, mint V, Ti, Zr-ot tartalmazó szilikátok esetében is.

A különböző összetételű mezopórusos anyagok templát tartalmú és templátmentes változatait szerkezetvizsgáló, műszeres analitikai módszerekkel, tanulmányoztuk. Felvilágosítást vártunk az MCM-41 és SBA-15 anyagok összehasonlításából az említett idegen elemek beépülésére, az anyagok morfológiai tulajdonságaira, szerkezeti stabilitására.

Néhány szintetizált és szerkezeti vizsgálatoknak alávetett anyag katalitikus aktivitását is tesztelni kívántuk sav-bázis, illetve redox jellegű tesztreakciókban.

## **Alkalmazott módszerek:**

Munkánk során górcső alá tettünk két mezopórusos szilikát családot. Az MCM-41 és az SBA-15 jelzésű anyagokat szintetizáltuk tiszta szilíciumos és idegen iont is tartalmazó formákban. A szilíciumiont ezekben az anyagokban részben helyettesítettük titán-, cirkónium-, vanádium- vagy vasionokkal. Az átmenetifém-ionok némelyikének a beépítéséhez tetrahydro-furános oldatot használtunk az illető ionok homogén eloszlásának biztosítására. A mezopórusos szilikátok szintéziséhez használt szerves templátmolekulák eltávolításához különböző oxidálószerket alkalmaztunk. Vizsgáltuk a szerves anyag kiégetésének körülményeit oxigén, ózon, nitrogén-dioxid és dinitrogén-oxid atmoszférában. A kiindulási anyagokat és az egyes kezelések után kapott közti- vagy végtermékeket a rendelkezésünkre álló műszeres analitikai módszerekkel vizsgáltuk. A következő technikákhoz fértünk hozzá: Röntgen-diffraktométer, automata adszorpciós berendezés BET felület meghatározásához, MS-TG, infravörös spektrofotométer, UV-VIS spektrofotométer, transzmissziós elektronmikroszkóp, NMR spektrométer szilárd feltétellel ellátva, katalitikus teszthez szükséges berendezés gázkromatográfiás termékanalízissel.

## **Új tudományos eredmények**

Munkánk eredményeiből a következő, új tudományos eredményekre tudunk következtetni:

1. A templátmolekulák eltávolításához használt oxidálószerk közül a leghatékonyabbnak az ózonos kezelés bizonyult, ekkor ugyanis 200 °C elegendő volt a templát teljes eltávolításához. Az így templátmentesített minták fajlagos felületének nagysága hasonló azokéhoz, amelyeket a többi vizsgált oxidálószerrel 400 °C-on végzett kezelés után kaptunk. Megállapítottuk, hogy a különböző oxidálószer alkalmazása nem befolyásolja jelentőse a BET felület, és a pórusátmérő értékét 400 °C-on.
2. Azt tapasztaltuk, hogy a templáteltávolítás során a mezopórusos szilikátok pórusátmérőjének a zsugorodása játszódik le. Röntgen-diffrakciós mérésekkel megállapítottuk, hogy a zsugorodás mértékét a templáteltávolítás hőmérséklete határozza meg és arra csak jelentéktelen hatása van az oxidálószernek. A jelenség tehát szilikát szerkezet víz kilépéssel kísért polimerizáció következménye.

3. Transzmissziós elektronmikroszkópiás méréseink bizonyítják, hogy egyik oxidálószerrel kezelt minta sem szenvedett kimutatható morfológiai változást a templáteltávolítás során.
4. Azokban a kísérletekben, amelyekben tetrahydro-furánt adtunk az átmenetifém-iont tartalmazó rendszerekhez, a képződött mezopórusos szilikát átlagos pórusátmérője nagyon hasonló volt a THF mentes szintézisekben kapott anyagéhoz. Ezekkel a kísérletekkel bizonyítottuk, hogy a szintézis elegyhez adott tetrahydro-furán nem pórusméret növelő hatású, mint amilyen a mezitilén az MCM-41 szintéziseknél, hanem csak az átmenetifém-ion oldatban tartását és ezzel egyenletes eloszlását biztosítja.
5. Zeolitok esetén az izomorf helyettesítő ion eltérő méretéből eredően a zeolit rács elemi cellájának geometriai paraméterei megváltoznak. Ezek a változások, növekedés vagy csökkenés a nagyobb vagy kisebb ion beépülése miatt, alkalmasak arra, hogy meghatározzuk az idegen ion koncentrációját a rácsban. Az idegen ionokat tartalmazó mezopórusos szilikátok Röntgen-diffrakciós vizsgálata alapján kimutattuk, hogy a helyettesítő idegen ion átmérőjében a szilíciumionhoz viszonyított különbség kiegyenlítődik, az nem tükröződik a pórusátmérőben, s ezáltal az ilyen mérés alkalmatlan a beépült idegen ion koncentrációjának becslésére.
6. Méréseink szerint a  $960\text{ cm}^{-1}$  körül megjelenő sáv intenzitása nem változik jellemzően sem a helyettesítő ion minőségével, sem az oxidáló ágens kémiai természetével. Az UV-VIS spektrumok sokkal komplexebbnek bizonyultak azoknál, amelyeket az izomorf szubsztituált zeolitoknál regisztráltak. Ezek alapján megállapítottuk, hogy a nem kristályos, de rendezett pórusszerkezettel rendelkező mezopórusos szilikátokban több potenciális topológiai lehetőség van az idegen ion elhelyezkedésére és átrendeződésére. A zeolitokban, amelyek kristályos anyagok, két helyzet lehet: a rácsban tetraédes és a rácson kívüli oktaédes pozíció. A mezopórusos szilikátok amorf falában, annak a pórus felé eső felületén és magában a pórusban is lehetséges többféle elhelyezkedés. Ezekkel a különbségekkel magyarázzuk a tapasztalatokat.
7. Katalitikus tesztreakciókkal bizonyítottuk azt, hogy az idegen, helyettesítő ionokat tartalmazó mezopórusos anyagok katalizálják mind a Friedel-Crafts

típusú, mind a redox típusú reakciókat. Ezzel bizonyítottuk, hogy bennük savas és redox jellegű aktív centrumok egyaránt keletkeznek a templát eltávolítása során.

*A doktori értekezés alapját képező közlemények*

1. Halasz, J., Ell, A., Mehn, D., **Meretei, E.**, Kiricsi, I.:  
Selective oxidation of cyclic hydrocarbons with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti- and V-containing zeolites and mesoporous catalysts,  
*React. Kinet. Catal. Lett.* **74**(2) (2001), 371  
IF: 0,475      Független hiv.: 1
2. Méhn, D., Halász, J., **Meretei, E.**, Kónya, Z., Fonseca, A., B.Nagy, J., Kiricsi, I.:  
Preparation using ozone treatment, Characterization and Application of Isomorphously Substituted Ti-, V- and Zr-MCM-41 Catalysts  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, (2001), 4748  
IF: 1,265      Független hiv.: 1
3. **Meretei, E.**, Mehn, D., Halasz, J., Kiricsi, I.:  
Novel method for soft template removal in the synthesis of MCM-41 mesoporous materials,  
*Solid State. Phenom.* **90-91**, (2003), 79  
IF: 0,687      Független hiv.: 1
4. **Meretei, E.**, Halász, J., Méhn, D., Kónya, Z., Korányi, T.I., B.Nagy, J., Kiricsi, I.:  
Structural consequences of mild oxidative template removal in the synthesis of modified MCM-41 silicates  
*J. Mol. Struct.*, **651**, (2003), 323  
IF: 1,021      Független hiv.: 2
5. Szegedi, Á., Pál-Borbély, G., **Meretei, E.**, Kónya, Z., Kiricsi, I.:  
Acidic and redox behaviour of iron substituted spherical mesoporous MCM-41 silicates  
*Stud Surf. Sci. Catal.* **154**, (2004), 820  
IF: 0,489      Független hiv.: 0



*Egyéb közlemények*

1. Halasz, J., Nyari, W., **Meretei, E.**, Hannus, I., B.Nagy, J., Kiricsi, I.:  
Structural properties and catalytic activity in selective oxidation of In-containing ZSM-5 catalyts  
*J. Mol. Struct.*, **651**, (2003), 315  
IF: 1,021      Független hiv.: 0
  
2. Szegedi, Á., Pál-Borbély, G., **Meretei, E.**, Kónya, Z., Horváth, Zs. E., Biró, L. P., Kiricsi I.:  
Synthesis and characterization of spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals  
*Stud Surf. Sci. Catal.* **154**, (2004), 813.  
IF: 0,489      Független hiv.: 0
  
3. Szegedi, Á., Kónya, Z., Méhn, D., **Solymár, E.**, Pál-Borbély, G., Horváth, Zs.E., Biró, L.P., Kiricsi, I.:  
Spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals: synthesis and characterization  
*Appl. Catal. A-Gen.*, **272**, (2004), 257  
IF: 2,378      Független hiv.: 1

**Összesen:      IF: 7,825      Független hivatkozások: 6**

## **Konferencia-előadások, poszterek:**

1. Méhn, D., **Meretei, E.**, Halász, J., Kónya, Z., Kiricsi I.:  
*Comparison of the possible preparation, characterization methods and catalytic test reactions for isomorphously substituted MCM-41 catalysts*  
5<sup>th</sup> Pannon. Intern. Symp. on Catal. Kazimierz Dolny nad Wisla, 2000, Book of Abstr. P03
2. Méhn, D., **Meretei, E.**, Halász, J., Kónya, Z., Kiricsi I.:  
*“Investigation of isomorphously substituted MCM-41 materials as selective oxidation catalysts”*  
5<sup>th</sup> International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe Prague, 2000. szeptember
3. **Meretei, E.:**  
*„Titán-, vanádium- és zirkónium tartalmú MCM-41 katalizátorok szintézise, vizsgálata és alkalmazása”*  
XXIII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2000.
4. **Meretei, E.**, Mehn, D., Halasz, J., Kiricsi, I.:  
*„Novel method for soft template removal in the synthesis of MCM-41 mesoporous materials”*,  
SSC2002, Solid State Chemistry Conference, Bratislava 2002. július
5. **Meretei, E.**, Halász, J., Méhn, D., Kónya, Z., Korányi, T.I., B.Nagy, J., Kiricsi, I.:  
*„Structural consequences of mild oxidative template removal in the synthesis of modified MCM-41 silicates”*  
XXVI. European Congr. Of Molec. Spectr. (EUCMOS), Lille, 2002. szeptember
6. Halasz, J., Nyari, W., **Meretei, E.**, Hannus, I., B.Nagy, J., Kiricsi, I.:  
*„Structural properties and catalytic activity in selective oxidation of In-containing ZSM-5 catalysts”*  
XXVI. European Congr. Of Molec. Spectr. (EUCMOS), Lille, 2002. szeptember

7. **Solymár, E.:**  
*„Spektrószkópiás módszerek alkalmazása mezopórusos szilikátok szerkezetvizsgálatában.”*  
46. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés Szeged, 2003.
  
8. **Meretei, E.,** Szegedi, Á., Pál-Borbély, G., Kónya, Z., Kiricsi, I.:  
*„Acidic and redox behavior of transition metal ion substituted spherical mesoporous MCM-41 silicates”*  
EuropaCat–VI, The European Catalysis Forum, 2003, Innsbruck, Austria, poster.
  
9. Szegedi, Á., Pál-Borbély, G., **Meretei, E.,** Kónya, Z., Kiricsi, I.:  
*„Acidic and redox behaviour of iron substituted spherical mesoporous MCM-41 silicates”*  
14<sup>th</sup> International Zeolite Conference, 2004, Cape Town, South-Africa, poster.
  
10. Szegedi, Á., Pál-Borbély, G., **Meretei, E.,** Kónya, Z., Horváth, Zs. E., Biró, L. P., Kiricsi, I.:  
*„Synthesis and characterization of spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals”*  
14<sup>th</sup> International Zeolite Conference, 2004, Cape Town, South-Africa, poster.