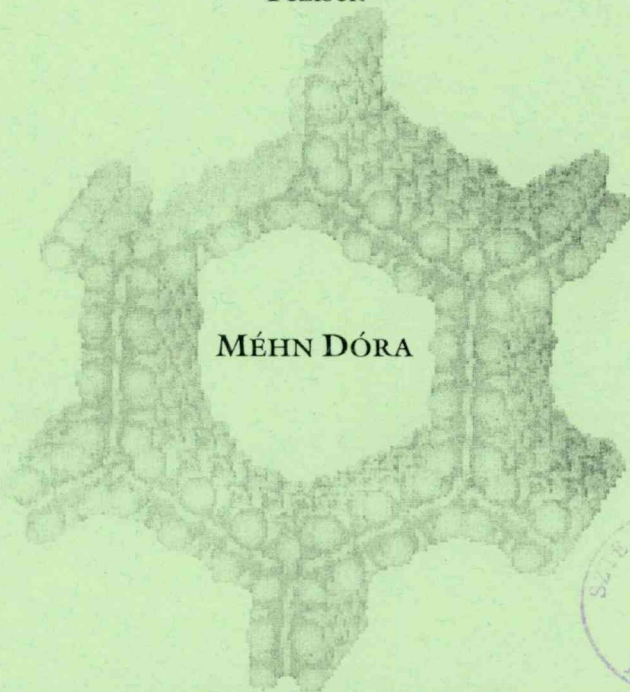


B 3759

ÚJ MÓDSZEREK A RUGALMAS MCM-41 SZERKEZET MÓDOSÍTÁSÁBAN

Ph. D. értekezés
Tézisek



MÉHN DÓRA



Szegedi Tudományegyetem
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged
2001

Témavezetők:

**DR. KIRICSI IMRE
DR. HALÁSZ JÁNOS
DR. KÓNYA ZOLTÁN**

1. BEVEZETÉS

Az MCM-41 típusú mezopórusos szilikátok számos kedvező tulajdonsággal rendelkeznek. Ezek közé sorolható mezopórusos szerkezetük, egyszerű előállíthatóságuk, (beleértve izomorf helyettesített származékaik szintézisét is), savas és/vagy redox karakterük, kiváló adszorpciós sajátságaik. Felfedezésük óta előállításukra, jellemzésükre és alkalmazásukra fokozott érdeklődés irányul.

Az MCM-41-hez vagy MCM-48-hoz hasonló mezopórusos szilikátok termodinamikai szempontból metastabilnak tekinthetők. E nem tökéletes kristályosságú anyagok rendezett szerkezettel bírnak, amely azonban erősen különbözik a kristályos zeolitokétól. A falak amorf jellege rendkívüli rugalmasságot biztosít az MCM családba tartozó anyagok számára. Ez az egyik oka annak, hogy az MCM-41 szerkezetébe helyettesítő pozícióban számos elem beépíthető, vagy hogy az MCM-41 csatornarendszere szintézist követően is átalakítható.

Az MCM típusú anyagok meghatározott szerves templát jelenlétében szintetizálhatók, melyet a felhasználást megelőzően el kell távolítani a csatornarendszerekből. A frissen készített mintákat e célból többnyire 500 °C feletti hőmérsékleten, oxigén jelenlétében hőkezelik. A kiegészítés mellett a templátmentesítés céljára (nem tökéletes hatékonyságú) extrakciós módszerek is használatosak, melyek lehetővé teszik a magas hőmérsékletű kezelés szerkezetére gyakorolt, nemkívánatos következményeinek elkerülését. Újabb eredmények szerint pedig levegőáramból UV sugárzással előállított ózon tartalmú levegővel, alacsony hőmérsékleten is végrehajtható a templátmolekulák oxidációja.

Bár az MCM-41 pórusmérete bizonyos mértékig szabályozható a megfelelő méretű szénlánccal rendelkező templát megválasztásával, számos munka foglalkozik a pórusok szintézist követő tágításával vagy szűkítésével. Ezek a lehetőségek a katalízis területén bírnak jelentőséggel, hiszen az MCM-41 átszabott pórusaiba katalitikusan aktív centrumként viselkedő nagyobb komplexek vagy klaszterek is beültethetővé vagy bezárhatóvá válnak.

Az MCM-41 típusú anyagok széleskörű alkalmazhatóságra lelhetnek a környezetkímélő eljárásokban. Ígéretes mezopórusos adszorbensek, heterogén katalizátorként pedig alkalmasak lehetnek a hagyományos, környezetre ártalmas homogén katalizátorok helyettesítésére is. Vizsgálatuk és fejlesztésük apró de tudatos lépések a környezetvédelmi kémia területén.

2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

Munkánk során kihasználva az MCM-41 szerkezet rendkívüli rugalmasságát három szemszögből tanulmányoztuk e mezopórusos anyag módosítási lehetőségeit.

Si-, Ti-, V- és Zr-MCM-41 mintákat állítottunk elő különböző – vagy a hagyományos, O₂ jelenlétében történő magas hőmérsékletű, vagy ózontartalmú levegőben 150 °C-on végrehajtott – templáteltávolítási eljárással. Az eltérő módon kezelt minták tulajdonságait röntgendiffrakció, ²⁹Si MAS NMR spektroszkópia, IR-spektroszkópia, nitrogén adszorpció, UV-látható spektroszkópia segítségével, továbbá a gyűrűs szénhidrogének folyadékfázisú oxidációs reakcióiban mutatott aktivitásuk mérésével jellemeztük.

Mint korábban említettük, az MCM-41 szerkezetnek a falak nem tökéletes kristályosságából adódó rugalmassága lehetővé teszi a pórusméret szintézist követő módosítását.

A pórusnöveléssel kapcsolatos vizsgálatok során az N,N-dimetil-decilamin és különböző másodlagos templátmolekulák valamint a szintézist követő hidrotermális kezelés körülményeinek tágításra gyakorolt hatását elemeztük. Tanulmányoztuk az Al-ot, Ti-t és szerves funkciós csoportokat tartalmazó MCM-41 módosításának lehetőségét is.

Pórusszűkítéssel kapcsolatos vizsgálataink során a tetraetil-ortoszilikátos (TEOS) kezelés segítségével végrehajtható pórusméret csökkentés lehetőségét, valamint a TEOS/víz ciklusok hőmérsékletének, számának és időtartamának hatását tanulmányoztuk.

A módosítási eljárások pórusméretre gyakorolt hatásának elemzésekor a mintákat röntgendiffrakciós és nitrogénadszorpciós vizsgálatok segítségével jellemeztük. A templátmolekulák, illetve a szerkezeti hibák jelenlétét IR-spektroszkópiás mérésekkel mutattuk ki.

3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1 Templáteltávolítási módszerek alkalmazásával kapcsolatos eredmények

- 1.1 Az általunk használt, ózon segítségével végrehajtott templátmentesítési eljárás alkalmasnak bizonyult a felületaktív molekulák teljes eltávolítására nemcsak a tisztán szilíciumot, de a helyettesítő pozíciókban átmenetifém-ionokat tartalmazó MCM-41 szerkezetéből is.
- 1.2 Kimutattuk, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten, ózonnal végzett templátmentesítés kevésbé alakítja át a nem tökéletesen kristályos falak belső szerkezetét, kisebb mértékű zsugorodást idéz elő a csatornarendszerben, mint a hagyományos magas hőmérsékletű, oxigénnel történő kezelés.
- 1.3 Megállapítottuk, hogy az ózonos eljárás a helyettesítő átmenetifém-ionokkal szemben kíméletesebb, a hagyományos eljárással ellentétben szinte érintetlenül hagyja azokat.
- 1.4 Igazoltuk, hogy míg az oxigénnel, erőteljesebb körülmények között végrehajtott templáteltávolítás járulékos mikroporozitás megjelenéséhez vezet, ilyen jelenség az ózonos eljárással nyert minták esetén nem tapasztalható.

2 Az MCM-41 pórustágításával kapcsolatos eredmények

- 2.1 Sikeresen állítottunk elő tágítható pórusokkal rendelkező Si-MCM-41-et különböző összetételű szintéziselegyekből. Megállapítottuk, hogy a szintézist követő tágíthatóság mértékét a szintézisigél összetétele is befolyásolja.
- 2.2 Kimutattuk, hogy a tágítás mértéke a tágítószer-koncentráció és a kezelési idő függvényében szabályozható.
- 2.3 Bizonyítottuk, hogy a tágító eljárás sikerrel alkalmazható titánt vagy alumíniumot helyettesítő pozícióban tartalmazó anyagok, illetve szerves funkciócsoportokkal rendelkező MCM-41 esetében is.
- 2.4 Különböző tágítószerek hatékonyságát összevetve a *fejcsoport* hidrofíl-hidrofób tulajdonságát meghatározó jelentőségűnek találtuk, amit a létrejövő összetett micellaszerkezettel magyaráztunk.

3 Az MCM-41 pórusszűkítésével kapcsolatos eredmények

- 3.1 Kimutattuk, hogy az MCM-41 szintézist, majd részleges templátmentesítést követő, tetractil-ortoszilikáttal történő kezelése a pórusok szűküléséhez, a fajlagos felület csökkenéséhez, és a csatornarendszer falainak vastagodásához vezet.
- 3.2 Megállapítottuk, hogy az alkalmazott tetractil-ortoszilikát/víz kezelési ciklusok időtartamától, számától és a kezelési hőmérséklettől függően az elért változás különböző mértékű lehet, de nem haladja meg egyetlen új szilikátréteg kiépítését és nem szelektív a pórusnyílások környékére.
- 3.3 Bizonyítottuk, hogy a tetractil-ortoszilikát és a felületi szilanolcsoportok reakciójához szükséges hőmérsékleten a templátmolekulák *szökése* játszódik le, lehetetlenné téve a szelektív pórusszűkítés végrehajtását a vizsgált körülmények között.

4. AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI ALKALMAZÁSA

Az elért eredmények elsősorban az alapkutatás területén bírnak jelentőséggel, bár új tulajdonságú, ígéretes katalizátorok kifejlesztése és vizsgálata gyakorlati alkalmazás szempontjából is fontos feladat.

Az MCM-41 típusú anyagok széles körben mint egységes, hexagonális elrendezésű, összeköttetés-mentes csatornarendszerrel bíró molekulasziták ismertek. Templáteltávolítással kapcsolatos kísérleteink pontosíthatják a hengeres pórusok sértetlen falaival kapcsolatos elképzelést.

Az MCM-41 pórusméretének a mezopórusos tartomány felső határa felé történő eltolása, vagy a szelektív pórusszűkítés lehetőségének tanulmányozása hozzájárulhatnak a tervezett pórusrendszerű anyagok létrehozására irányuló módszerek kidolgozásához.

A tervezett és jól jellemezhető mezopórusos, zeolit-típusú anyagok iránt pedig egyre növekvő érdeklődés tapasztalható. Ennek példái lehetnek a nehézolaj frakciók kezelése, nagy molekulák szintézise vagy elválasztása (mint pl. nagy molekulák szennyvizekből történő szelektív adszorpciója), vagy a zeolitszerkezetben való „építkezés” lehetősége (pl. zeolitszerkezetbe zárt komplexek kialakítása, vagy nanorészecskék molekulaszitákba ültetése).

5. A DOKTORI ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK

1. I. Hannus, T. Tóth, D. Méhn, I. Kiricsi, „*UV-VIS diffuse reflectance spectroscopic study of transition metal (V,Ti) containing catalysts*”. J. Mol. Structure 563–564 (2001) 279.
2. D. Méhn, Á. Kukovecz, I. Kiricsi, F. Testa, E. Nigro, G. Daelen, P. Lentz, A. Fonseca, J. B. Nagy, „*The effect of calcination on the isomorphously substituted microporous materials using ozone*”. Stud. Surf. Sci. Catal., 135 (2001) 215. 11P27
3. D. Méhn, E. Meretei, J. Halász, Z. Kónya, A. Fonseca, J. B. Nagy and I. Kiricsi, „*Preparation using ozone treatment, characterization and application of isomorphously substituted Ti-, V- and Zr-MCM-41 catalysts*”. Stud. Surf. Sci. Catal., 135 (2001) 315. 29P18
4. J. Halász, A. Éll, D. Méhn, E. Meretei and I. Kiricsi, „*Selective oxidation of cyclic hydrocarbons with H₂O₂ over Ti- and V-containing zeolites and mesoporous catalysts*”. Reakt. Kinet. Catal. Lett., 74 (2001) 371.
5. D. Méhn, Z. Kónya, J. Halász, J. B. Nagy, B. Rác, Á. Molnár, I. Kiricsi, „*Flexibility of the MCM-41 structure: A novel way to catalyst design and production*”. Applied Catal. A: General (referálás alatt)
6. D. Méhn, Z. Kónya, J. Halász, E. Meretei, J. B. Nagy, I. Kiricsi, „*Some structural consequences of ozone treatment of MCM-41 silicates*”. Microporous and Mesoporous Mat. (referálás alatt)

6. A DOKTORI ÉRTEKEZÉSHEZ KAPCSOLÓDÓ KONFERENCIA-ELŐADÁSOK, POSZTEREK

1. D. Méhn, E. Meretci, J. Halász, Z. Kónya and I. Kiricsi, „*Comparison of the possible preparation, characterisation methods and catalytic test reactions for isomorphously substituted MCM-41 catalysts*”. 5th Pannonian International Symposium on Catalysis, Kazimierz Donly Nad Wisła, 2000. május
2. I. Hannus, T. Tóth, D. Méhn, I. Kiricsi, „*UV-VIS diffuse reflektance spectroscopic study of transition metal (V,Ti) containing catalysts*”. XXV European congress on molekular spectroscopy, Coimbra, 2000. szeptember
3. D. Méhn, J. Halász, Z. Kónya, I. Kiricsi „*Comparison of the possible characterisation methods and catalytic test reactions for isomorphously substituted MCM-41type molecular sieve catalysts*” Solid State Chemistry 2000 Prague, 2000. szeptember
4. D. Méhn, E. Meretci, J. Halász, Z. Kónya, I. Kiricsi, „*Investigation of isomorphously substituted MCM-41 materials as selective oxidation catalysts*”. Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Prague, 2000. szeptember

7. EGYÉB KÖZLEMÉNYEK, KONFERENCIÁK

1. J. Varga, J. Halász, D. Horváth, D. Méhn, J. B.Nagy, Gy. Schöbel, I. Kiricsi, „*Study of copper- and iron-containing ZSM-5 zeolite catalysts: ESR spectra and initial transformation of NO*”. Stud. Surf. Sci. Catal., 116 (1998) 367.
2. J. Halász, M. Hegedűs, É. Kun, D. Méhn, I. Kiricsi, „*Destruction of chlorobenzenes by catalytic oxidation over transition metal containing ZSM-5 and Y(FAY) zeolites*”. Stud. Surf. Sci. Catal., 125 (1999) 799.

3. Méhn D., Horváth D., Halász J., Schöbel Gy., Kiricsi I., „*Nitrogén-oxidok ZSM-5 alapú zeolítkatalizátorokon történő bomlásának vizsgálata*”. 3. Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia és Kiállítás, 565–574. old. (1997)
4. J. Varga, J. Halász, D. Horváth, D. Méhn, J. B.Nagy, Gy. Schöbel, I. Kiricsi, „*Study of copper- and iron-containing ZSM15 zeolite catalysts: ESR spectra and initial transformation of NO*”. 4th Intern. Congr. Catal. Autom. Pollution Control, CAPoC4, Brüsszel, 1997. április
5. J. Halász, A. Tamási, D. Méhn, P. Rozmanitz, A. Horváth, I. Kiricsi, „*Transition metal modified ZSM15 zeolites: preparation and catalytic activity in oxidation/reduction reactions*”. Zilele Acedemie Timisoara, Section Phisica Chemic, Temesvár, 1997. május
6. K. Varga, J. Varga, D. Méhn, J. Halász, „*Application of modified ZSM-5 type zeolites in DENOx processes*”. Symposium of Environmental Pollution, Temesvár, 1997. december
7. J. Halász, E. Tóth, D. Méhn., „*Destruction of chlorobenzene by catalytic oxidation over transition metal containing ZSM-5*”. 4th Pannon. Intern. Symp. on Catalysis, Smolenice, Szlovákia, 1998. június
8. D. Méhn, J. Halász, I. Kiricsi, „*Thermal analytical investigation of modified zeolites for catalytic combustion of chlorobenzenes*”. 7th European Symposium on Thermal. Anal. and Calorimetry, Balatonfüred, 1998. szeptember
9. Halász J., Hegedűs M., Méhn D., „*Klórozott szénhidrogének lebontása katalitikus oxidációval*”. Vegyészkonferencia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, 1998. november
10. J. Halász, M. Hegedűs, É. Kun, D. Méhn, I. Kiricsi, „*Destruction of chlorobenzenes by catalytic oxidatiob over transition metal containing ZSM-5 and γ (FAT) zeolites*”. 1st Internat. FEZA Conference, Eger, 1999. szeptember

11. J. Halász, D. Méhn, A. Gungl, I. Kiricsi, „*Destruction of halogenated organic compounds by catalytic oxidation over red mud originated catalysts*”. Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Prague, 2000. szeptember
12. J. Halász, D. Méhn, A. Gungl, I. Kiricsi, „*Oxidative destruction of halogenated organics over red mud originated catalysts*”. The 7th Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2000. október
13. A. Siska, K. Niesz, I. Vesselényi, K. Hernádi, D. Méhn, Z. Kónya, I. Kiricsi, „*Mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon nanotubes*”. EuropaCat V, Ireland, 2001. szeptember
14. K. Hernádi, D. Méhn, I. Labádi, I. Pálinkó, Gy. Bál, E. Stikei, I. Kiricsi, „*Modelling superoxid dismutase: immobilizing a Cu-Zn complex in porous matrices and activity testing in H₂O₂ decomposition*”. Catal. Today. (2001) (közlésre elfogadva). 2nd Feza Conference (előadásnak elfogadva) Cosenza, 2001. november

A tördelést a JATEPRINT,
a Bölcsészettudományi Kar Kiadványszerkesztősége végezte
WordPerfect 8 kiadványszerkesztő programmal.



Készítette a JATEPress
6722 Szeged, Petőfi Sándor sugárút 30–34.
Felelős kiadó: Dr. Halász János
Felelős vezető: Szőnyi Etelka kiadói főszerkesztő
Méret: B/5, példányszám: 100, munkaszám: 188/2001.