

СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИТОВ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

О.В. Кислица, О.В. Манаенков, Д.С. Кузнецов,
А.А. Шашуев, В.Г. Матвеева

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

В данной работе предложена методика синтеза магнитных материалов на основе коммерческих цеолитов типа ZSM-5 и оксидной формы алюмосиликата SIRALOX 40/490. Синтезированные композиты были охарактеризованы различными физико-химическими методами. В частности, показано, что при введении в состав сорбентов наночастиц магнетита происходит блокировка кислотных центров, а удельная площадь поверхности и характер пористости исходных сорбентов не претерпевают критических изменений в ходе синтеза, что позволяет предположить также незначительное изменение их сорбционных свойств. Методом электронной микроскопии определён средний размер частиц магнетита, сформированных в порах сорбентов – в пределах 55-65 нм. Высокое содержание в композитах железа (в составе магнетита) обуславливает их хорошие магнитные характеристики, что позволяет быстро и в полном объёме отделять их от жидкой фазы посредством внешнего магнитного поля. Синтезированные магнитные композиты могут быть использованы в качестве сорбентов, или носителей для синтеза гетерогенных каталитических систем.

Ключевые слова: цеолиты, сорбенты, магнитные свойства, гетерогенные катализаторы.

Введение

При разработке новых промышленных катализаторов, чаще всего, предпочтение отдаётся гетерогенным каталитическим системам, которые обладают важным преимуществом – сравнительной простотой отделения от реакционной массы для последующей регенерации и повторного использования [1]. Вместе с тем, существующие методы отделения гетерогенных катализаторов от реакционной массы (фильтрация, центрифугирование, декантация и пр.) весьма трудоёмки, затратны по времени и сопряжены с неизбежными потерями катализатора [2], особенно, если его частицы имеют малый размер и плотность [3]. Указанные проблемы можно решить, если придать частицам катализатора магнитные свойства [4]. Как показывает обзор источников, именно эта стратегия сейчас используется многими исследователями [5]. Магнитная сепарация катализатора обладает, как минимум, следующим набором преимуществ: быстрота и

эффективность отделения (процесс сепарации катализатора магнитным полем занимает секунды или минуты; катализатор отделяется полностью); низкое энергопотребление процесса (используется или постоянный магнит, или электромагнит); катализатор остаётся внутри реактора, следовательно, после удаления реакционной смеси и внесения в реактор новой порции субстрата, процесс можно возобновить с минимальными временными затратами; потери катализатора минимальны; магнитные катализаторы проявляют свои свойства только в присутствии магнитного поля, поэтому нет никаких дополнительных требований при хранении, обращении и использовании таких каталитических систем; значительно упрощается отбор проб и отделение продукта, если реакция идёт в инертной атмосфере; сводится к минимуму расход растворителей; минимизируется образование отходов; процесс легко масштабируется от лабораторных до промышленных объёмов; магнитные свойства можно придать любым катализаторам (на основе ферментов, металлов, твёрдых кислот и пр.) [2].

В течение последних лет магнитные катализаторы были успешно использованы в реакциях обмена олефинов, азид-алкинового циклоприсоединения, окисления [6], гидрирования [7], в процессах переработки биомассы [8], в частности, для конверсии целлюлозы и инулина [9] и др.

Существует несколько методов синтеза магнитных наночастиц в пористых материалах, на которые затем иммобилизуют активную фазу катализатора, соответствующую задаче (гидролиз, гидрирование, окисление и пр.). К указанным методам относятся метод соосаждения, микромульсионный метод, золь-гель метод, аэрозольный и лазерный пиролиз, гидротермальный метод [10]. В состав магнитных носителей в основном входят металлы (Fe, Co, Ni), сплавы (FePt, CoPt), оксиды железа (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) или ферриты-шпинели MFe₂O₄ (M = Co, Mn, Cu, Zn) [7]. Среди них магнетит (Fe₃O₄) является идеальным и наиболее широко используемым носителем в катализе из-за его низкой стоимости и простоты приготовления [11]. Однако магнитные частицы не очень стабильны. Они чувствительны к окислению и агломерации, а также могут проявлять нежелательную химическую активность [12]. Для решения этих проблем используется модификация магнитных частиц с использованием покрытий или стабилизирующих лигандов, например, кремнезёма, полимеров, углерода и т.п. [13].

Магнитные катализаторы активно разрабатываются и применяются во многих областях, они имеют огромный потенциал в гетерогенном катализе [8]. Однако в промышленных масштабах они пока не применяются по ряду причин. Во-первых, для синтеза магнитных наночастиц металлов и оксидов металлов часто требуются дорогостоящие прекурсоры и используются токсичные органические

растворители, что сильно ограничивает крупномасштабное производство [14].

Среди перечня доступных, обладающих отличными сорбционными и механическими свойствами материалов для синтеза сорбентов и гетерогенных катализаторов, следует отметить цеолиты. В настоящее время имеется значительное количество сообщений о синтезе магнитных цеолитов [15]. Методов синтеза таких материалов предложено достаточно много, например, смешиванием наночастиц магнетита с цеолитами [16], добавлением наночастиц Fe_3O_4 в гель непосредственно при синтезе цеолита [17] и др. Известны также и недостатки магнитных цеолитов, которые часто обусловлены методом их синтеза: неполная инкапсуляция магнитных наночастиц в цеолите [18], недостаточно выраженные магнитные свойства [19].

В данной работе предложена методика синтеза магнитных материалов на основе коммерческих цеолитов типа ZSM-5 и оксидной формы алюмосиликата SIRALOX 40/490. Также приводятся результаты анализов синтезированных материалов различными физико-химическими методами исследования.

Экспериментальная часть

В качестве основы для синтеза магнитных материалов были использованы коммерческие цеолиты типа ZSM-5 (ZSM-5-ЦВМ, ZSM-5-Acros) и оксидная форма алюмосиликата SIRALOX 40/490, характеристики которых приведены в таблице 1. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, этанол (95 %), этиленгликоль были приобретены у Химмедсервис (Россия) и использованы как есть.

Таблица 1

Характеристики исходных сорбентов

Образец	Производитель	SiO_2/Al_2O_3
ZSM-5-CVM	ООО Компонент, Н. Новгород, Россия	40
ZSM-5-Acros	Acros, Швейцария	400-570
SIRALOX 40/490	Sasol GmbH, Гамбург, Германия	40/60

В оптимизированном виде методика синтеза магнитных материалов выглядит следующим образом. 1,8 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 30-35 мл 95 %-ного этанола. К полученному раствору прибавляют 1,0 г порошка исходного сорбента, тщательно перемешивают и оставляют на 10-15 мин. По прошествии указанного времени в раствор вносят навеску порошка $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ массой 2,7 г и перемешивают до его полного растворения. Смесь высушивают при температуре 50-60 °С, периодически перемешивая стеклянной палочкой, до полного удаления этанола. Полученный сухой порошок смачивают этиленгликолем (по каплям) до получения кашицы. Образец помещают в кварцевую трубку,

внутренний объём которой несколько раз продувают инертным газом (азотом или аргонем). Трубку нагревают в печи до 300 °С и выдерживают при данной температуре в течение 5 часов в слабом токе инертного газа. По окончании синтеза трубку с образцом охлаждают до комнатной температуры. Синтезированный образец промывают дистиллированной водой для удаления немагнитных частиц и остатков реагентов до тех пор, пока промывные воды не станут прозрачными. Для отделения образца используют неодимовый магнит. После этого образец трёхкратно промывают этанолом и высушивают в сушильном шкафу при температуре 50-60 °С.

Удельную поверхность и пористость магнитных материалов и исходных сорбентов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе поверхности Beckman Coulter SA 3100 (Coulter Corporation, США). Текстурные характеристики образцов рассчитывали путем математической обработки изотерм адсорбции азота в соответствии с моделями Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), Ленгмюра и де Бура-Липенса (t-plot). Исследование образцов методом хемосорбции аммиака проводили на газохемосорбционном анализаторе Chemosorb 4580 (Micrometrics, Norcross, GA, США). ПЭМ-изображения получали при ускоряющем напряжении 80 кВ с использованием электронного микроскопа JEOL JEM1010. Программное обеспечение ImageJ использовалось для оценки размера наночастиц. Элементный анализ катализатора выполнен на аналитическом рентгеновском спектрометре VRA-30 (Zeiss Jena, Германия).

Результаты и обсуждение

По вышеприведённой методике было синтезировано четыре образца магнитных композитов, которые были промаркированы как: Fe₃O₄-ZSM-5-ЦВМ; Fe₃O₄-ZSM-5-Acros; Fe₃O₄-SIRALOX 40/490 и Fe₃O₄-SIRALOX 40/490_1. Образец Fe₃O₄-SIRALOX 40/490_1 отличался от остальных тем, что при его синтезе массы хлорида железа и ацетата натрия были уменьшены в два раза. Для оценки содержания железа в синтезированных образцах был проведён их элементный анализ, результаты которого приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты элементного анализа образцов

Образец	Содержание Fe, мас. %	Образец	Содержание Fe, мас. %
Fe ₃ O ₄ -ZSM-5-ЦВМ	15,6	Fe ₃ O ₄ -SIRALOX 40/490	14,6
Fe ₃ O ₄ -ZSM-5-Acros	17,7	Fe ₃ O ₄ -SIRALOX 40/490_1	8,9

Показано, что по предложенной методике можно получить магнитные композиты с содержанием железа, в среднем, около 16

мас.%. Небольшой разброс значений (в пределах 3-4 мас.%) обусловлен, очевидно, характером пористости исходных образцов алюмосиликатов. Двукратное уменьшение масс навесок хлорида железа и ацетата натрия не привело к пропорциональному уменьшению содержания железа в образце Fe₃O₄-SIRALOX 40/490_1, что может говорить о некоем «насыщении» поверхности сорбента формирующимися в ходе синтеза частицами магнетита. Впрочем, данный факт ещё нуждается в дополнительных исследованиях.

В таблице 3 приведены результаты исследования синтезированных магнитных композитов методом низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 3
Результаты исследования образцов исходных и синтезированных сорбентов методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	S _л , м ² /г	S _t , м ² /г	V, см ³ /г
ZSM-5-ЦВМ	289	352	36 ¹ ; 253 ² ; 289 ³	0,114
ZSM-5-Acros	375	436	170 ¹ ; 202 ² ; 372 ³	0,093
SIRALOX 40/490	436	402	- ¹ ; - ² ; 452 ³	-
Fe ₃ O ₄ -ZSM-5-ЦВМ	185	211	63 ¹ ; 123 ² ; 186 ³	0,055
Fe ₃ O ₄ -ZSM-5-Acros	231	262	114 ¹ ; 116 ² ; 230 ³	0,053
Fe ₃ O ₄ -SIRALOX 40/490	322	292	- ¹ ; - ² ; 339 ³	-
Fe ₃ O ₄ -SIRALOX 40/490_1	335	290	- ¹ ; - ² ; 377 ³	-

¹ – удельная площадь поверхности по модели t-графика; ² – удельная площадь поверхности микропор; ³ – общая площадь поверхности; S_л – удельная площадь поверхности (модель Лэнгмюра); S_{БЭТ} – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); S_t – удельная площадь поверхности (t-график); V – удельный объём микропор.

Как видно из данных таблицы 3, введение в состав сорбентов частиц магнетита приводит к снижению удельной площади поверхности, в среднем, на 100-150 м²/г. В случае цеолитов, имеющих микропористый характер, наблюдается уменьшение объёма микропор, приблизительно, в два раза, что обусловлено, вероятно, с закупоркой микропор частицами магнетита. Сравнение кривых сорбции-десорбции азота для исходных образцов сорбентов и магнитных композитов на их основе (рисунок 1) показывает, что характер пористости носителя в ходе синтеза не изменяется: образцы на основе ZSM-5 имеют выраженный микропористый характер, а образцы на основе SIRALOX 40/490 – мезопористый. Анализ данных по распределению пор по размерам (не представлен) показал, что характер распределения пор также не меняется в процессе синтеза магнитных композитов. Это позволяет предположить, что введение в состав алюмосиликатов частиц магнетита незначительно скажется на характере их сорбционных

свойств, хотя очевидно, что некоторое уменьшение сорбционной ёмкости магнитных сорбентов, всё же, будет наблюдаться.

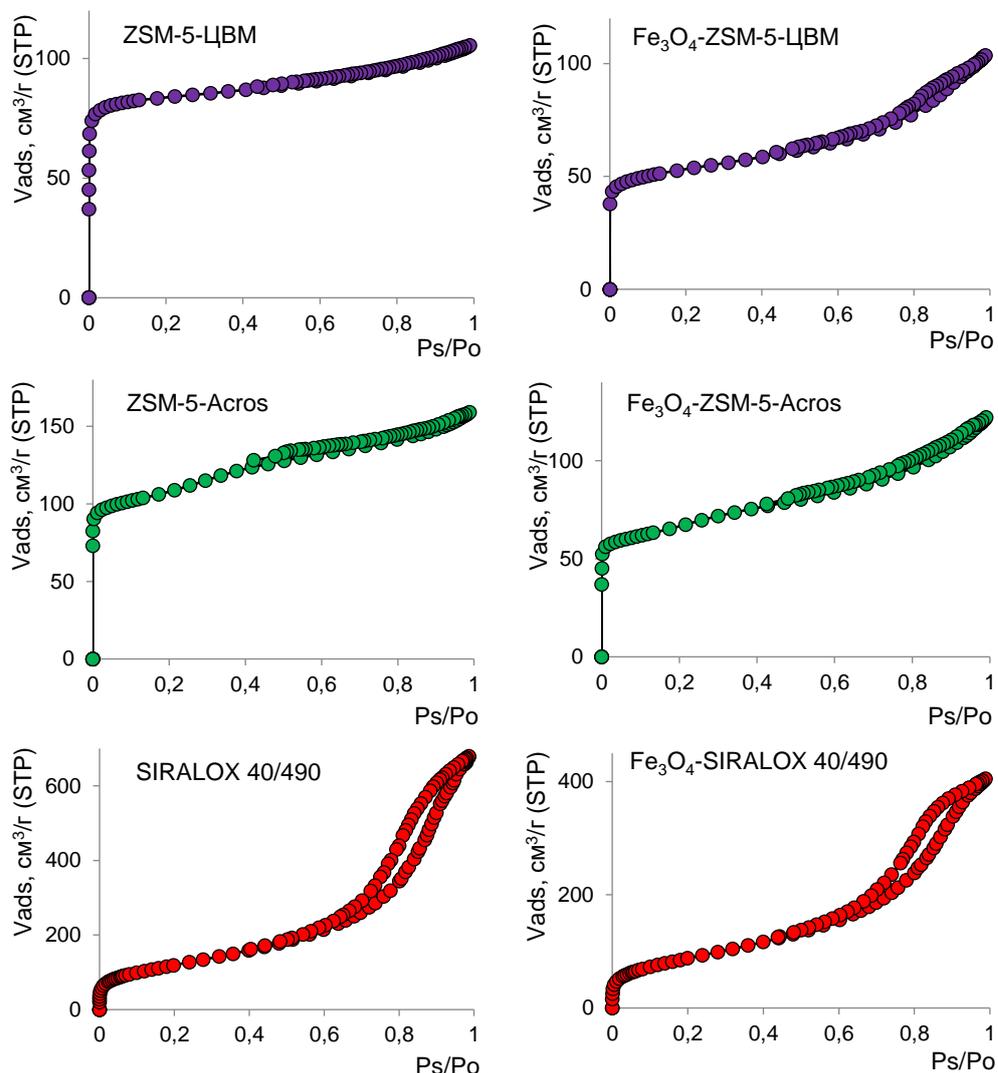


Рис. 1. Кривые сорбции-десорбции азота для исходных образцов сорбентов и магнитных композитов на их основе

Для оценки количества кислотных центров на поверхности исходных и магнитных сорбентов было проведено исследование методом хемосорбции аммиака, результаты которого приведены в таблице 4. Как видно из данных таблицы, максимальным количеством кислотных центров на поверхности обладает образец ZSM-5-ЦБМ, минимальным – образец ZSM-5-Across. Во всех случаях при введении в состав исходных сорбентов частиц магнетита наблюдается

значительное снижение числа кислотных центров, а также смещение температурных максимумов десорбции аммиака. Снижение числа кислотных центров для разных материалов произошло в неравной степени.

Таблица 4

Температура десорбционных пиков и количество аммиака, адсорбированного на поверхности образцов

Образец	t, °C	NH ₃ , ммоль/г	ΣNH ₃ , ммоль/г
SIRALOX 40/490	260	0,331	0,331
Fe ₃ O ₄ -SIRALOX 40/490_1	250	0,193	0,256
	410	0,050	
	650	0,013	
Fe ₃ O ₄ -SIRALOX 40/490	245	0,085	0,085
ZSM-5-CVM	320	0,722	1,238
	575	0,516	
Fe ₃ O ₄ -ZSM-5-CVM	350	0,427	0,427
ZSM-5-Acros	275	0,041	0,057
	490	0,016	
Fe ₃ O ₄ -ZSM-5-Acros	210	0,004	0,004

После введения в состав сорбентов частиц магнетита количество кислотных центров на поверхности ZSM-5-ЦВМ уменьшилось, примерно, в 3 раза; на поверхности SIRALOX 40/490 – в 4 раза; в на поверхности ZSM-5-Acros – в 14 раз.

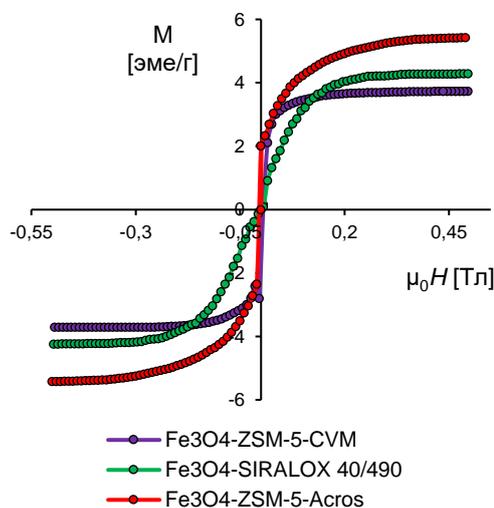
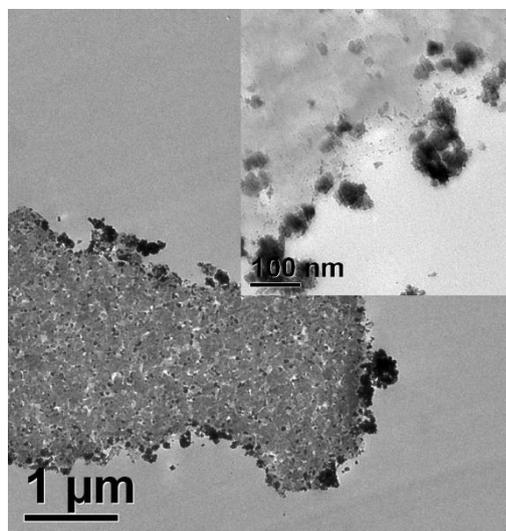


Рис. 2. Частицы магнетита на поверхности ZSM-5-ЦВМ. Рис. 3. Изотермические кривые намагничивания композитов.

Очевидно, что формирующиеся частицы магнетита блокируют часть кислотных центров, что хорошо заметно на примере SIRALOX 40/490: по мере увеличения содержания железа (магнетита) число кислотных центров снижается (таблицы 2 и 4). Резкое уменьшение числа кислотных центров на поверхности ZSM-5-Acros может быть объяснено их изначальным небольшим количеством (в 6-20 раз меньше, по сравнению с другими сорбентами) и, следовательно, их практически полной блокировкой частицами магнетита.

В качестве примера, на рисунке 2 представлены микрофотографии частиц магнетита на поверхности ZSM-5-ЦВМ. По данным ПЭМ, средний размер частиц магнетита в образце Fe₃O₄-SIRALOX 40/490 составил 54±5 нм; в образце Fe₃O₄-ZSM-5-ЦВМ – 63±5 нм; в образце Fe₃O₄-ZSM-5-Acros – 58±5 нм.

В процессе исследования были охарактеризованы магнитные свойства синтезированных материалов. На рисунке 3 представлены изотермические (20 °С) кривые намагниченности. Намагниченность насыщения Fe₃O₄-ZSM-5-Acros оказалась максимальной и составила около 5,5 эме/г. Образцы Fe₃O₄-SIRALOX 40/490 и Fe₃O₄-ZSM-5-ЦВМ имели, приблизительно, равные значения намагниченности насыщения – 4,2 и 3,7 эме/г, соответственно. Благодаря таким показателям, магнитные сорбенты очень чувствительны к внешнему магнитному полю, быстро и полностью отделяются от жидкой фазы с помощью постоянного магнита.

Выводы

По результатам представленной работы можно сделать следующие выводы. Предложена методика синтеза магнитных композитов на основе коммерческих алюмосиликатных материалов: цеолитов ZSM-5 и SIRALOX 40/490, которые могут быть использованы в качестве сорбентов или подложек для синтеза гетерогенных каталитических систем. Показано, что удельная площадь поверхности и характер пористости исходных сорбентов не претерпевают критических изменений, что позволяет предположить также незначительное изменение их сорбционных свойств. Также установлено, что при введении в состав сорбентов наночастиц магнетита происходит блокировка кислотных центров на поверхности. С одной стороны, это может быть нежелательным, например, при синтезе бифункциональных катализаторов, для которых наличие таких центров является важной характеристикой, с другой стороны, это может оказать положительный эффект в процессах, где влияние кислотных центров имеет негативный характер. Методом электронной микроскопии определён средний размер частиц магнетита, сформированных в порах сорбентов – в пределах 55-65 нм. Высокая дисперсность магнитных частиц и высокое содержание железа (в составе магнетита) обуславливают хорошие

магнитные характеристики синтезированных композитов, что позволяет быстро и в полном объёме отделять их от жидкой фазы посредством внешнего магнитного поля.

Синтезированные магнитные композиты могут быть использованы в качестве сорбентов, или носителей для синтеза гетерогенных каталитических систем. Характер исходных материалов (алюмосиликатов) и магнитных частиц (магнетита) даёт широкие возможности для модификации и функционализации предложенных магнитных композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-79-00009).

Список литературы

1. Ndolomingo M.J., Bingwa N., Meijboom R. // J Mater Sci. 2020. V. 55. P. 6195-6241.
2. Rossi L.M., Ferraz C.P., Fiorio J.L., Vono L.L.R. // Chapter In: Philippot K. and Roucoux A. (Ed.), Nanoparticles in Catalysis: Advances in Synthesis and Applications, First Edition. 2021, WILEY-VCH GmbH. 159-181.
3. Goemann H., Feldmann C. // Angew Chem Int Ed. 2010. V. 49. P. 1362-1395.
4. Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M., Basset J.M. // Chem Rev. 2011. V. 111. P. 3036-3075.
5. Rossi L.M., Garcia M.A.S., Vono L.L.R. // J Braz Chem Soc. 2012. V. 23. P. 1959-1971.
6. Wang D., Astruc D. // Molecules/ 2014. V. 19. P. 4635-4653.
7. Zhang D., Zhou C., Sun Z., Wu L.Z., Tung C.H., Zhang T. // 2012. Nanoscale. V. 4. P. 6244-6255.
8. Kannapu H.P.R., Bathula H.B., Suh Y.-W. // Chapter In: Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass Valorization. Elsevier Inc. 2020. P. 199-223.
9. Sulman E., Manaenkov O., Kislitsa O., Ratkevich E., Sulman M., Matveeva V. // Chemical Engineering Transactions. 2020. V. 81. P. 1153-1158.
10. Tran N.B.Th., Duong N.B., **Le N.L.** // Journal of Chemistry. 2021. P. 1-14.
11. Hyeon T. // Chem. Commun. 2003. V. 8. P. 927-934.
12. Wei S., Wang Q., Zhu J., Sun L., Lin H., Guo Z. // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 4474-4502.
13. Baig R.B.N., Varma R.S. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2014. V. 2. P. 2155-2158.
14. Zhang Q., Yang X., Guan J. // ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2(8). P. 4681-4697.
15. Yang Y., Zhang P., Jiang J., Dai Y., Wu M., Pan Y., Ni L. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2018. V. 87. P. 408-418.
16. Yamaura M., Fungaro D.A. // J Mater Sci. 2013. V. 48. P. 5093-5101.
17. Cao J.L., Liu X.W., Fu R. et al. // Sep Purif Technol. 2008. V. 63. P. 92-100.

18. Liu M.M., Xi B.D., Hou L.A., et al. // J Mater Chem A. 2013. V. 1. P. 12617-12626.
19. Belviso C., Agostinelli E., Belviso S. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2015. V. 202. P. 208-216.

Об авторах:

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: kislitza@yandex.ru.

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: ovman@yandex.ru.

КУЗНЕЦОВ Данила Сергеевич – студент 3-го курса кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: xp.01@mail.ru.

ШАШУЕВ Андрей Алексеевич – студент 3-го курса кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: shashuev.andrey@mail.ru.

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: valen-matveeva@yandex.ru.

SYNTHESIS OF ALUMOSILICATE COMPOSITES WITH MAGNETIC PROPERTIES

**O.V. Kislitsa, O.V. Manaenkov, D.S. Kuznetsov,
A.A. Shashuev, V.G. Matveeva**

Tver state technical university, Tver

In this work, we propose a procedure for the synthesis of magnetic materials based on commercial zeolites of the ZSM-5 type and the oxide form of aluminosilicate SIRALOX 40/490. The synthesized composites were characterized by various physicochemical methods. In particular, it has been shown that the introduction of magnetite nanoparticles into the composition of sorbents results in the blocking of acid sites, and the specific surface area and porosity of the initial sorbents do not undergo critical changes during synthesis, which also suggests a slight change in their sorption properties. Using electron microscopy, the average size of magnetite particles formed in the pores of sorbents was determined to be within 55-65 nm. The high content of iron in composites (in the composition of magnetite) determines their good magnetic characteristics, which allows them to be quickly and completely separated from the liquid phase by means of an external magnetic field. The synthesized magnetic composites can be used as sorbents or carriers for the synthesis of heterogeneous catalytic systems.

Keywords: *zeolites, sorbents, magnetic properties, heterogeneous catalysts.*

Дата поступления в редакцию 05.04.2023.

Дата принятия в печать 05.06.2023.