

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ZSM-12, ПОЛУЧАЕМОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПЕНТАЭРИТРИТА

© 2025 г. Д. Е. Цаплин^{1, 2, *}, Д. Н. Горбунов¹, А. Н. Горбунов¹, А. А. Садовников², В. А. Остроумова², С. В. Егазарьянц¹, Кайгэ Ван³, Чжунян Ло³, Е. Р. Наранов^{2, **}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

³Университет Чжэцзян, государственная ключевая лаборатория использования чистой энергии, Ханчжоу, 310027 КНР

*E-mail: dima-tsaplin-1994@mail.ru

**E-mail: naranov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19 ноября 2024 г.

После доработки 21 февраля 2025 г.

Принята к публикации 30 марта 2025 г.

В работе проведен гидротермальный синтез цеолита ZSM-12/ПЭ в присутствии пентаэритрита, применяемого в качестве модификатора. Полученный материал охарактеризован методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР твердого тела на ядрах ²⁷Al и ²⁹Si, температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака. Установлено, что цеолит ZSM-12/ПЭ характеризуется увеличенными общей кислотностью и площадью поверхности относительно цеолита сравнения ZSM-12, синтезированного в отсутствие пентаэритрита. Отмечено, что цеолит ZSM-12/ПЭ в результате равномерного распределения алюминия в структуре в ходе синтеза имеет более однородные по размеру и форме кристаллиты со сглаженной поверхностью. Проведено сравнение каталитических свойств материалов ZSM-12 и ZSM-12/ПЭ в реакции кислотно-катализируемой ацетализации фурфурола с этиленгликолем.

Ключевые слова: цеолит ZSM-12, гидротермальный синтез, пентаэритрит, твердые кислотные катализаторы, ацетализация

DOI: 10.31857/S0028242125010033, **EDN:** LKXPLK

Цеолиты представляют собой широкий класс микропористых материалов с упорядоченной структурой, состоящей из тетраэдров AlO₄ и SiO₄. В настоящее время цеолиты получили широкое практическое применение в качестве адсорбентов, гетерогенных катализаторов или их компонентов благодаря развитой поверхности, хорошей термической и химической стабильности, механической прочности [1].

Цеолит ZSM-12 со структурой MTW обладает одномерными 12-членными каналами с размером пор 5,6 × 6,1 Å [2], что придает материалу специфическую селективность по отношению к ряду соединений. Благодаря этому, а также наличию кислотных центров катализаторы на основе ZSM-12 обладают высокой активностью в реакциях диспропорционирования [3] и алкилирования ароматических соединений [4],

гидроизомеризации парафинов [5, 6], крекинга алканов [7], превращения метанола [8].

Особый интерес представляет настройка тонкой структуры данных материалов, что может привести к достижению оптимального сочетания текстурных, структурных, морфологических и кислотных свойств, приводящих к значительному положительному воздействию на характеристики катализаторов, получаемых на основе таких материалов [9]. Например, проведение изоморфного замещения атомов Al на атомы Ga [10], Ti [11], Zr [12], Sn [13], V [14] и B [15] приводит к увеличению концентрации как льюисовских, так и брэнстедовских слабых и сильных кислотных центров. В свою очередь, модификация метода гидротермального синтеза ZSM-12 добавлением спиртов, в том числе полиолов, описана в [16]. Установлено, что введение таких модификаторов, как низшие полиолы (этиленгликоль, глицерин), а также полиэтиленгликоля (ПЭГ) позволяло регулировать размеры кристаллитов материалов.

В данной работе нами исследован эффект добавления пентаэритрита на кислотные и морфологические свойства цеолита ZSM-12, полученного в ходе гидротермального синтеза. Для сравнения кислотных свойств материалов ZSM-12 и ZSM-12/ПЭ проведены эксперименты по кислотно-катализируемой ацетализации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезе цеолитов ZSM-12 применяли следующие реактивы: коллоидный кремнезем LUDOX HS-40 (х.ч., 40 мас.%, Sigma-Aldrich), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., Sigma-Aldrich), NaOH (х.ч., ООО ТД «Компонент-Реактив»), хлорид метилтриэтиламмония $[\text{NCH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$ (х.ч., 97%, Sigma-Aldrich), NH_4NO_3 (ч., ООО ТД «ХИММЕД»), пентаэритрит ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$, х.ч., Sigma-Aldrich), фурфурол ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, х.ч., Sigma-Aldrich) и этиленгликоль ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, х.ч., Sigma-Aldrich).

Стандартная методика гидротермального синтеза цеолита ZSM-12 [17] включает: приготовление геля путем добавления раствора А, состоящего из 12,6 г дистиллированной воды, 0,4 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1 г NaOH и 3,3 г $[\text{NCH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$, применяемого в качестве темплата, к раствору

Б, состоящему из 25,2 г 40 мас.% коллоидного раствора SiO_2 марки LUDOX HS-40 и 10,1 г дистиллированной воды; перемешивание составляющих до образования гомогенной смеси. Полученный гель термостатировали (155°C , 120 ч), фильтровали, промывали дистиллированной H_2O , сушили (110°C , 12 ч) и прокаливали (550°C , 12 ч). В процессе синтеза цеолита ZSM-12/ПЭ в раствор А добавляли 1 г пентаэритрита.

С целью замещения катионов натрия на ионы аммония в структуре цеолита проводили процедуру ионного обмена с применением 1 М водного раствора NH_4NO_3 в течение 17 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь фильтровали, промывали дистиллированной H_2O , сушили (110°C , 12 ч), прокаливали (500°C , 4 ч). В результате ионного обмена были получены белые порошки Н-формы цеолитов ZSM-12. Далее в тексте статьи цеолиты обозначены как ZSM-12, синтезированный с применением темплата хлорида метилтриэтиламмония, и ZSM-12/ПЭ, синтезированный с применением темплата хлорида метилтриэтиламмония и добавки пентаэритрита.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC (Rigaku, Токио, Япония) с применением CuK_α -излучения ($\lambda = 0,154 \text{ нм}$). Дифракционную картину образца регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 3^\circ - 50^\circ$ с шагом $0,04^\circ$ и скоростью сканирования 2° мин^{-1} . Для описания рефлексов, соответствующих кристаллической и аморфной фазам, применяли функцию псевдо-Фойта — линейную комбинацию функций Лоренца и Гаусса. Расчет степени кристалличности C_I производили в программе MDI Jade 6,5¹ по следующей формуле:

$$C_I = \frac{A_{\text{CR}}}{A_{\text{SUM}}}, \quad (1)$$

где A_{CR} — сумма интегральных интенсивностей (площадей) рефлексов, соответствующих кристаллической фазе, A_{SUM} — суммарная площадь всех рефлексов дифрактограммы.

Регистрацию изотерм адсорбции–десорбции азота проводили при 77 К на анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini VII 2390 (VI.02t) (Micromeritics, Gemini, США). Перед измерениями образцы дегазировали в измеритель-

¹ <https://materialsdata.com/projdd.html>

ной ячейке прибора при 300°C в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0,05-0,2$ применяли метод Брунауэра–Эммета–Теллера. Суммарный объем пор определяли исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $p/p_0 = 0,95$.

Микрофотографии образцов (РЭМ) получали на настольном сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM3030 (Япония). Информацию о локальном элементном составе и распределении элементов на поверхности образца получали с помощью энергодисперсионного спектрометра (EDX, Япония) с программно-аппаратным комплексом Quantax 70.

Структуру и морфологию поверхности образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе LEO AB OMEGA (Япония) с увеличением от 80 до 500 000 и разрешением изображения 0,2–0,34 нм.

Регистрацию спектров ЯМР под вращательным магнитным углом проводили на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 WB (Varian, США) с магнитным полем 9,4 Тс, что соответствует рабочим частотам $\nu(^{27}\text{Al}) = 104,2$ МГц и $\nu(^{29}\text{Si}) = 79,5$ МГц, с применением датчика с вращением под «магическим» углом (диаметр ротора — 4 мм, частота вращения — 12 000 Гц). Перед регистрацией воздушно-сухие образцы выдерживали в эксикаторе с 25%-ным водным раствором NH_3 в течение 24 ч при комнатной температуре. Спектры на ядрах ^{27}Al регистрировали с применением одноимпульсной методики (15-градусный импульс) со следующими параметрами: длительность возбуждения — 0,8 мкс; количество сканов — 1024; интервал между сканами — 0,5 с. В качестве внешнего стандарта (0 м.д.) применяли 1 М водный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Спектры на ядрах ^{29}Si регистрировали с применением одноимпульсной методики (90-градусный импульс) со следующими параметрами: длительность возбуждения — 4 мкс; количество сканов — 256; время между импульсами — 60 с). В качестве внешнего стандарта химического сдвига применяли $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ — 0 м.д.

Анализ цеолитов методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями выполнен на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific, США) с применением метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помо-

щи приставки Multireflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 см^{-1} .

Кислотность образцов анализировали на приборе AutoChem HP2950 (Micromeritics, США). Исследуемый образец (фракция 0,25–1 мм) массой 0,15–0,2 г помещали в кварцевый реактор. Образец продували He при 500°C в течение 60 мин и насыщенным NH_3 в смеси NH_3/N_2 (10% NH_3) в течение 30 мин при 60°C. Для удаления лишнего NH_3 осуществляли пропускание инертного газа со скоростью потока 30 мл мин^{-1} при 100°C в течение 60 мин. Анализ образца проводили в токе He в температурном интервале 100–800°C со скоростью нагрева 8°C·мин⁻¹. Регистрацию десорбированного NH_3 осуществляли детектором по теплопроводности.

Концентрацию кислотных центров в образцах определяли с применением ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. ИК-спектры регистрировали на приборе Nicolet Protégé 460 FT-IR (Thermo-Nicolet, США) с оптическим разрешением 4 см^{-1} и диапазоном 400–4000 см^{-1} . Образцы в виде дисков ($d = 1,6$ см, $\rho \sim 10$ мг см^{-2}) активировали в ИК-ячейке при 400°C (скорость нагрева 7,5°C·мин⁻¹) в течение 2 ч при давлении 10⁻⁵ Торр. Адсорбцию молекул-зондов проводили при 150°C и давлении 2 Торр пиридина в течение 30 мин. По окончании цикла адсорбции проводили десорбцию пиридина при 150°C в течение 15 мин. Концентрацию кислотных центров Бренстеда и Льюиса определяли по интенсивности полос адсорбированного пиридина (1545 и 1450 см^{-1} соответственно).

Анализ жидких продуктов реакции ацетализации осуществляли методом ГЖХ на хроматографе «Хромос ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 50 м, заполненной фазой DB-5, при программировании температуры от 60 до 230°C, газ-носитель — гелий.

Каталитические эксперименты по ацетализации проводили в стеклянных виалах. В типичном эксперименте в виалу загружали 100 мг катализатора на основе цеолита ZSM-12/ПЭ или ZSM-12, фурфурол (0,5 мл, 0,006 моль) и этиленгликоль (3,4 мл, 0,06 моль), затем помещали виалу в автоклав, продували его аргоном и герметизировали. Реакции проводили при заданной температуре при постоянном перемешивании с частотой

вращения привода магнитной мешалки 700 об. в мин в течение 6 ч. После охлаждения и разгерметизации автоклава к реакционной смеси добавляли внутренний стандарт (*n*-додекан) и перемешивали смесь около 30 с, после чего анализировали методом ГЖХ, определяя выход ацетала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффект добавления пентаэритрита при проведении гидротермального синтеза на характеристики получаемого цеолита ZSM-12

На дифрактограммах синтезированных материалов ZSM-12/ПЭ и ZSM-12 (образец сравнения) идентифицированы рефлексы, характерные для фазы цеолита ZSM-12 (структурный тип MTW) с моноклинной сингонией и пространственной группой C2/c (рис. 1а) [17, 18], т.е. из данных дифрактограммы следует, что пентаэритрит не влияет на чистоту фазы цеолита ZSM-12.

Изотерма I типа с петлей гистерезиса H4 в области низких давлений ($p/p_0 = 0,05\text{--}0,2$) подтверждает наличие развитой микропористой текстуры в обоих образцах (рис. 1б, табл. 1). Увеличение объема микропор в ZSM-12/ПЭ, скорее всего, обусловлено не только повышением степени кристалличности материала, но и удалением пентаэритрита из цеолита при отжиге. Поглощение азота в области высоких давлений

($p/p_0 = 0,4\text{--}1$) за счет капиллярной конденсации подтверждает наличие мезопор, образующихся при агрегации кристаллитов в процессе гидротермального синтеза [19].

Отношение содержания Si/Al в синтезированных образцах, рассчитанное по данным элементного анализа, ниже, чем отношение Si/Al реакционной смеси на стадии приготовления геля, что может быть связано с неполным переходом кремния из коллоидной формы в кристаллическую фазу цеолита в процессе кристаллизации, что согласуется с рядом работ [20, 21].

В ИК-спектрах (рис. 2) присутствует ряд характерных для цеолита ZSM-12 полос поглощения в области $1300\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с максимумами при 543, 580 (ν_s Si—O—Si + δ O—Si—O), 640 (ν_s Si—O—Al), 794 (ν_s Si—O—Si), 1068–1060 (ν_{as} (Si/Al)—O—(Si/Al) внутри материала) и 1220–1211 см^{-1} (ν_{as} (Si/Al)—O—(Si/Al) на поверхности материала). Полосы с максимумами поглощения 1220 и 1094 см^{-1} , соответствующие внутренним и внешним асимметричным валентным колебаниям (Si/Al)—O—(Si/Al) в структуре цеолита ZSM-12/ПЭ, интенсивнее, что соответствует большему количеству атомов алюминия. Полосы поглощения 580 и 545 см^{-1} свидетельствуют о наличии в материале структур, образованных призмой с основаниями из 12-членных колец, что согласуется с работами, опубликованными ранее [22, 23].

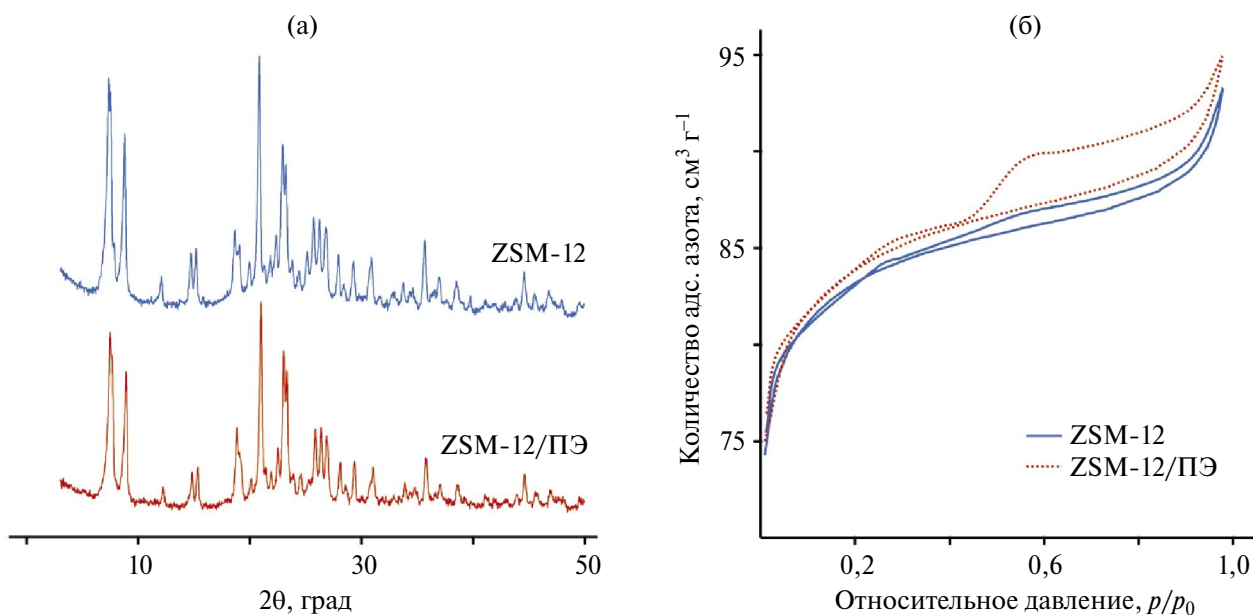


Рис. 1. Дифрактограммы цеолитов (а) и изотермы их низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (б).

Химический сдвиг 54,8 м.д. в спектрах ЯМР ^{27}Al (рис. 3а) характеризует наличие тетраэдрического алюминия в каждом цеолите [19]. Однако

в спектре цеолита ZSM-12 присутствует еще химический сдвиг при 0 м.д., идентифицирующий внекаркасный алюминий [24].

Таблица 1. Элементный состав, текстурные характеристики и степень кристалличности синтезированных цеолитов ZSM-12

Цеолит	Si/Al	Na, мас.%	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	$V_{\text{MICRO}}, \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$	Степень кристалличности, %
ZSM-12	113	0,01	224	0,06	94
ZSM-12/ПЭ	102	0,01	270	0,1	98

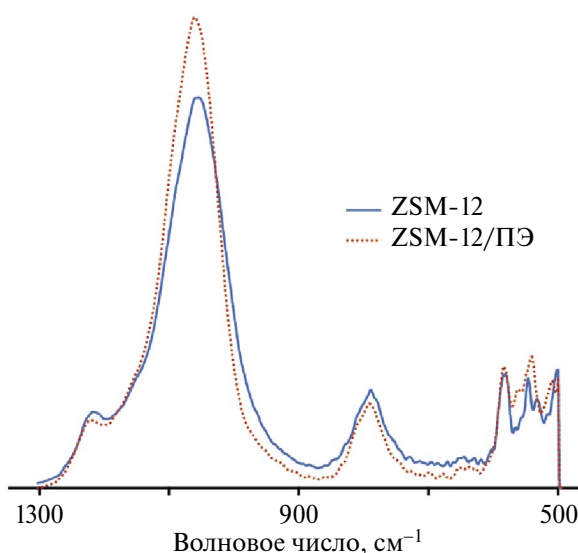


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных цеолитов.

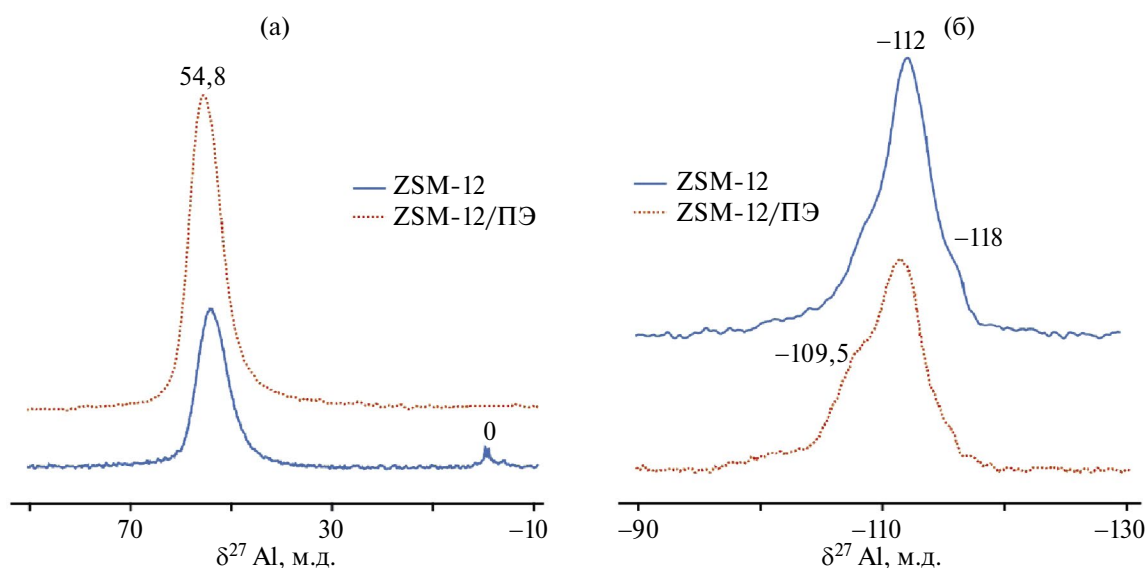


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{27}Al (а) и ^{29}Si (б) синтезированных цеолитов.

В спектре ЯМР ^{29}Si цеолита ZSM-12 (рис. 3б) возрастает интенсивность химических сдвигов Q^4 при -112 и -118 м.д., соответствующих тетраэдрическому кремнию SiO_4 [25], но уменьшается интенсивность химического сдвига Q^3 при $-109,5$ м.д., что свидетельствует о высоком содержании алюминия в структуре цеолита ZSM-12/ПЭ, которое согласуется с данными элементного анализа (табл. 1) и подтверждается наличием характеристических полос поглощения в ИК-спектрах (рис. 2).

Согласно микрофотографиям РЭМ (рис. 4), кристаллиты обоих цеолитов имеют вытянутую эллипсоидную форму. Присутствие пентаэритрита в ходе синтеза ZSM-12/ПЭ не влияет на морфологию получаемых кристаллитов, но влияет на однородность материала — взаимодействие между молекулами темплата, пентаэритрита и ионами алюминия и кремния, приводящее к формированию устойчивого комплекса. Кристаллиты цеолита ZSM-12 характеризуют неоднородностью, обусловленной

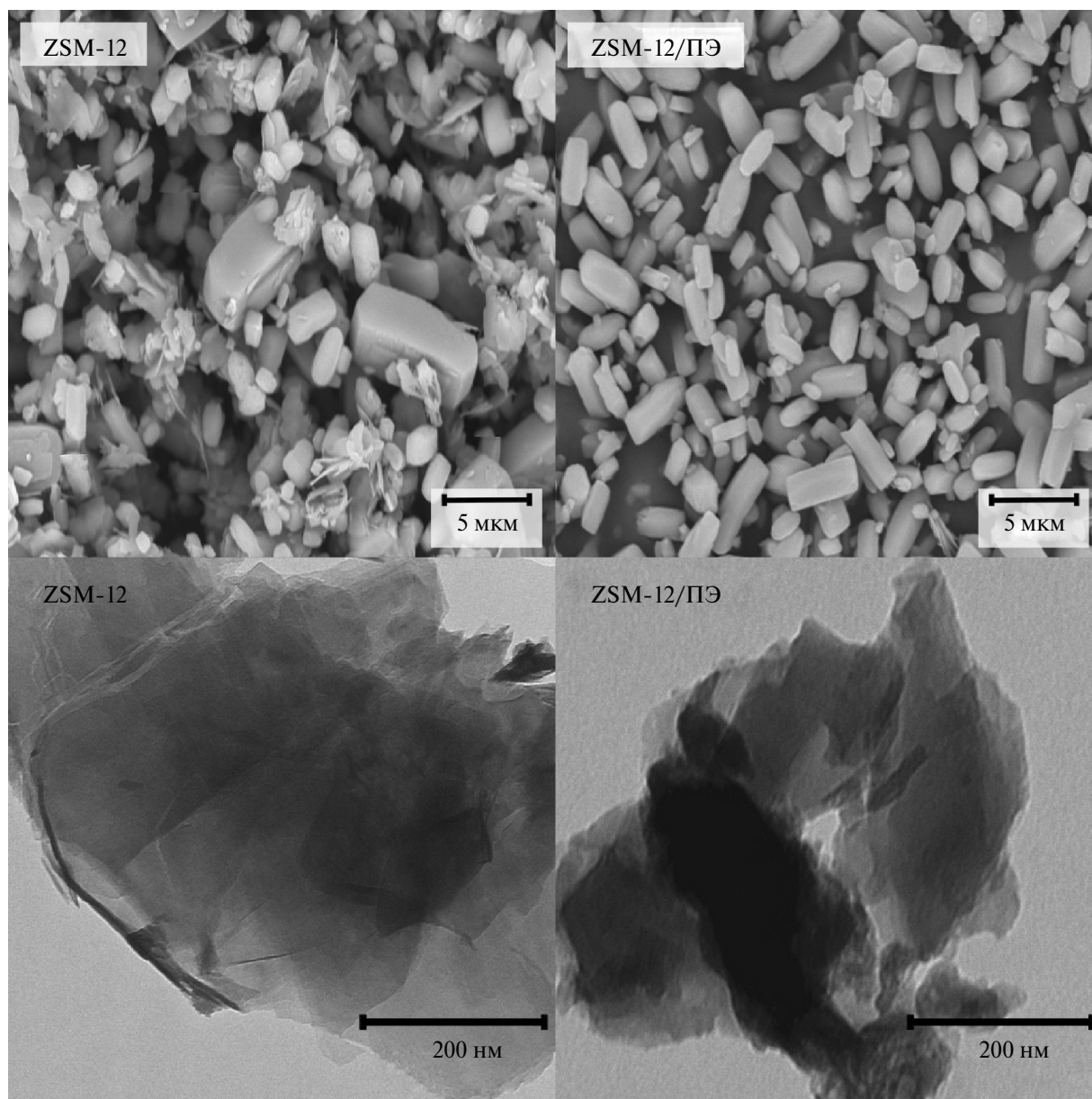


Рис. 4. Микрофотографии РЭМ (вверху) и ПЭМ (внизу) синтезированных цеолитов.

наличием аморфной фазы SiO_2 . Согласно микрофотографиям ПЭМ (рис. 4), микропористые структуры обоих цеолитов схожи между собой и образуют многослойную стопку нанослоев [26].

На кривых ТПД– NH_3 (рис. 5а, табл. 2) цеолитов ZSM-12 и ZSM-12/ПЭ присутствуют два хорошо разрешенных сигнала с максимумами при 158 и 162°C, соответствующие слабым кислотным центрам. Второй тип сигналов с максимумами при 360 и 410°C характеризует наличие сильных кислотных центров в материалах. Концентрация таких центров в цеолите ZSM-12/ПЭ выше, что может быть связано с меньшим мольным отношением Si/Al в материале за счет влияния пентаэритрита на образование комплекса с ионами алюминия.

Показано, что для обоих цеолитов (рис. 5б, табл. 3) пиридин адсорбируется как на кис-

лотных центрах Брэнстеда (1545 см^{-1}) [27], так и Льюиса (1455 см^{-1}) [28]. В спектре ZSM-12/ПЭ полоса, соответствующая деформационным колебаниям пиридина на кислотных центрах Брэнстеда, выражена сильнее и имеет высокую интенсивность, что характеризует высокое содержание алюминия в структуре цеолита, что согласуется с отсутствием внекаркасного алюминия (рис. 3а).

Сравнительные испытания материалов ZSM-12 и ZSM-12/ПЭ в реакции кислотно-катализируемой ацетализации фурфурола с этиленгликолем

Синтезированный цеолит ZSM-12/ПЭ, наряду с образцом сравнения (ZSM-12), был испытан в качестве катализатора кислотно-катализируемой ацетализации фурфурола с этиленгликолем (рис. 6).

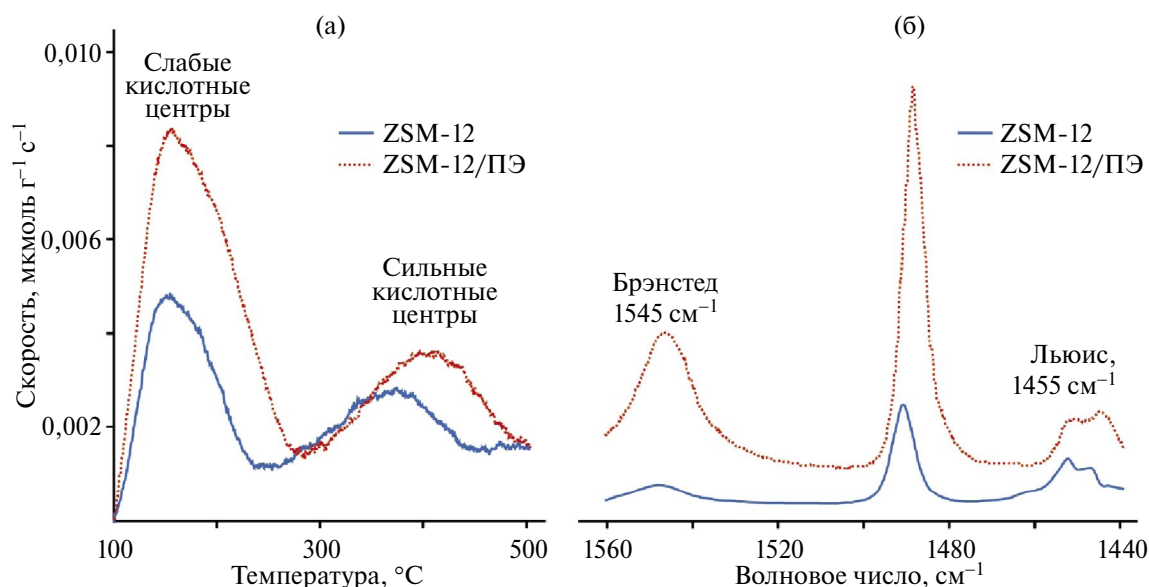


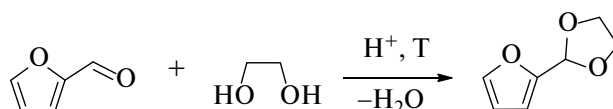
Рис. 5. Температурно-программируемая десорбция аммиака на образцах цеолитов (а) и ИК-спектры поглощенного пиридина (б), адсорбированного на синтезированных цеолитах ZSM-12.

Таблица 2. Количество слабых и сильных кислотных центров синтезированных цеолитов, рассчитанных согласно температурно-программируемой десорбции аммиака

Цеолит	Слабые центры, наблюдаемые в интервале температур 100–300°C		Сильные центры, наблюдаемые в интервале температур 300–500°C		Общее содержание, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$
	$T, ^\circ\text{C}$	количество, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	количество, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	
ZSM-12	158	221	360	141	362
ZSM-12/ПЭ	162	302	410	267	569

Таблица 3. Количество кислотных центров Льюиса и Брэнстеда синтезированных цеолитов, рассчитанных согласно ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Цеолит	Количество кислотных центров образца, мкмоль Р _у г ⁻¹		
	кислотные центры Брэнстеда	кислотные центры Льюиса	общее содержание
ZSM-12	80	15	95
ZSM-12/ПЭ	125	41	166

**Рис. 6.** Кисотно-катализируемая ацетализация фурфурола с этиленгликолем.

Реакции проводили в диапазоне температур 80–120°C без добавления растворителя. Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Условия проведения реакций: катализатор 100 мг, фурфурол 0,5 мл (0,006 моль), этиленгликоль 3,4 мл (0,06 моль), время реакции 6 ч.

Следует отметить, что образцы (материалы), полученные в данной работе, проявили меньшую каталитическую активность в целевой реакции, чем некоторые ранее описанные твердые кислотные катализаторы на основе цеолитов, специально разработанные для проведения ацетализации фурфурола и испытанные в оптимизированных условиях [29, 30]. Однако, согласно проведенным нами сравнительным экспериментам, цеолит ZSM-12/ПЭ проявил более высокую активность в исследуемой реакции, а также был активен в более широком диапазоне рабочих температур, что в первую очередь может

быть связано с его более высокой кислотностью по сравнению с образцом сравнения — цеолитом ZSM-12. Кроме того, возможным фактором, объясняющим каталитическую активность ZSM-12/ПЭ, могут быть и текстурные особенности материала, обеспечивающие большую доступность активных кислотных центров для реагирующих молекул. Характерно, что при температуре 120°C для реакций с обоими катализаторами выход целевого ацетала был ниже, чем при 100°C, что может быть следствием как наличия диффузионных ограничений, определяющих общую скорость превращения, так и образования тяжелых побочных продуктов из фурфурола. Аналогичную тенденцию наблюдали ранее для реакции ацетализации фурфурола с 1,3-пропандиолом, катализируемой SAPO-34 [30].

На основании полученных данных следует отметить, что подход к модификации способа гидротермального синтеза цеолита ZSM-12 путем введения добавки пентаэритрита может представлять интерес для оптимизации кислотных и текстурных характеристик материала, а также может быть применен для разработки новых твердокислотных и бифункциональных катализаторов на основе носителей, имеющих кислотные свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модификация способа получения цеолита ZSM-12 гидротермальным методом путем введения пентаэритрита в качестве добавки приводит к изменению ряда кислотных и текстурных характеристик с сохранением структуры получае-

Таблица 4. Ацетализация фурфурола с этиленгликолем в присутствии цеолитов ZSM-12 и ZSM-12/ПЭ

Катализатор	T, °C	Выход ацетала, %
ZSM-12	80	7
	100	21
	120	15
ZSM-12/ПЭ	80	39
	100	44
	120	41

мого материала. Показано, что цеолит ZSM-12/ПЭ обладает более высокой общей кислотностью, и, согласно данным электронной микроскопии, кристаллы этого материала имеют более сглаженную поверхность по сравнению с образцом ZSM-12, полученным в отсутствие пентаэритрита. Установлено, что каталитическая активность ZSM-12/ПЭ превосходит активность ZSM-12 в реакции кислотно-катализируемой ацетализации фурфурола с этиленгликолем. Таким образом, предложенный способ гидротермального синтеза с применением пентаэритрита в качестве добавки может иметь перспективы для синтеза цеолитов с оптимальной кислотностью, что востребовано при разработке новых твердо-кислотных катализаторов, а также ряда бифункциональных катализаторов на основе цеолитов, содержащих активные кислотные центры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России. Проект 13.2251.21.0206 (идентификатор проекта RF-2251.61323X0071); соглашение 075-15-2023-583.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с применением оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Цаплин Дмитрий Евгеньевич, к.х.н., н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6100-2451>

Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н., в.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1603-8957>

Горбунов Александр Николаевич, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0146-765X>

Остроумова Вера Александровна, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2870-6534>

Наранов Евгений Русланович, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3815-9565>

Егазарьянц Сергей Владимирович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9160-4050>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов П.С., Дементьев К.И., Паланков Т.А., Калмыкова Д.С., Малявин В.В., Сагарадзе А.Д., Максимов А.Л. Синтез высокоактивных наноцеолитов с использованием методов механического размолла, перекристаллизации и деалюминирования // Наногетерогенный катализ. 2021. Т. 6. № 1. С. 3–16.
<https://doi.org/10.1134/S2414215821010068>
[Kuznetsov P.S., Dementiev K.I., Palankoev T.A., Kalmykova D.S., Malyavin V.V., Sagaradze A.D., Maximov A.L. Synthesis of highly effective nanozeolites using methods of mechanical milling, recrystallization, and dealumination (A review) // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. № 6. P. 649–662.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121050182>
2. Chokkalingam A., Kawagoe H., Watanabe S., Mori-yama Y., Komura K., Kubota Y., Kim J.-H., Seo G., Vinu A., Sugi Y. Isopropylation of biphenyl over ZSM-12 zeolites // J. Mol. Catal. A Chem. 2013. V. 367. P. 23–30.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.10.018>
3. Цаплин Д.Е., Остроумова В.А., Горбунов Д.Н., Куликов Л.А., Наранов Е.Р., Егазарьянц С.В. Диспропорционирование толуола на цеолитах ZSM-12 // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 11–12. С. 1400–1409.
<https://doi.org/10.31857/S0044461822110056>
[Tsaplin D.E., Ostroumova V.A., Gorbunov D.N., Kulikov L.A., Naranov E.R., Egazar'yants S.V. Disproportionation of toluene on ZSM-12 zeolites // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. P. 1767–1775.
<https://doi.org/10.1134/S1070427222120035>
4. Цаплин Д.Е., Остроумова В.А., Куликов Л.А., Наранов Е.Р., Егазарьянц С.В., Караханов Э.А. Сравнение физико-химических свойств и каталитической активности в реакции изомеризации *m*-ксилола катализаторов на основе цеолитов ZSM-12, приготовленных в гидротермальных условиях и под воздействием микроволнового излучения // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 9. С. 1204–1213.
<https://doi.org/10.31857/S0044461821090103>
[Tsaplin D.E., Ostroumova V.A., Kulikov L.A., Naranov E.R., Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A. Comparison of physicochemical properties and catalytic activity in the *m*-xylene isomerization of catalysts based on ZSM-12 zeolites prepared at hydrothermal conditions and under the action of microwave radiation // Russ. J. Appl. V. 94. P. 1292–1301.
<https://doi.org/10.1134/S1070427221090123>

5. Lu X., Guo Y., Zhang Y., Ma R., Fu Y., Zhu W. Enhanced catalytic activity of Pt/H-ZSM-12 via alkaline post-treatment for the hydroisomerization of *n*-hexane // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 306. № article 110459. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110459>
6. Muraza O., Sanhoob M.A., Siddiqui M.A.B. Fabrication of desilicated MTW zeolite and its application in catalytic cracking of *n*-heptane // Adv. Powder Technol. 2016. V. 27. № 2. P. 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.01.014>
7. Feng G., Wen Z.-H., Wang J., Lu Z.-H., Zhou J., Zhang R. Guiding the design of practical MTW zeolite catalysts: an integrated experimental-theoretical perspective // Microporous Mesoporous Mater. 2021. V. 312. ID 110810. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110810>
8. Chu Y., Sun X., Yi X., Ding L., Zheng A., Deng F. Slight channel difference influences the reaction pathway of methanol-to-olefins conversion over acidic H-ZSM-22 and H-ZSM-12 zeolites // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. № 7. P. 3507–3517. <https://doi.org/10.1039/C5CY00312A>
9. Martínez C., Corma A. Zeolites. Comprehensive inorganic chemistry II. Elsevier. 2013. P. 103–131. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00506-4>
10. Zhi Y.-X., Tuel A., Taarit Y.B., Naccache C. Synthesis of gallosilicates — MTW-type structure zeolites: evidence of Ga-substituted T atoms // Zeolites. 1992. V. 12. № 2. P. 138–141. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(92\)90073-X](https://doi.org/10.1016/0144-2449(92)90073-X)
11. Tsaplin D.E., Ostroumova V.A., Kulikov L.A., Zolotukhina A. V., Sadovnikov A.A., Kryuchkov M.D., Egazaryants S.V., Maksimov A.L., Wang K., Luo Z., Naranov E.R. Synthesis and investigation of zeolite TiO₂/Al-ZSM-12 structure and properties // Catalysts. 2023. V. 13. № 2. P. 216–225. <https://doi.org/10.3390/catal13020216>
12. Kurmach M.M., Larina O.V., Kyriienko P.I., Yaremov P.S., Trachevsky V.V., Shvets O.V., Soloviev S.O. Hierarchical Zr-MTW zeolites doped with copper as catalysts of ethanol conversion into 1,3-butadiene // ChemistrySelect. 2018. V. 3. № 29. P. 8539–8546. <https://doi.org/10.1002/slct.201801971>
13. Mal N.K., Bhaumik A., Kumar R., Ramaswamy A.V. Sn-ZSM-12, a new, large pore MTW type tin-silicate molecular sieve: synthesis, characterization and catalytic properties in oxidation reactions // Catal. Letters. 1995. V. 33. P. 387–394. <https://doi.org/10.1007/BF00814240>
14. Reddy K.M., Moudrakovski I., Sayari A. VS-12: a novel large-pore vanadium silicate with ZSM-12 structure // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 1491–1492. <https://doi.org/10.1039/c39940001491>
15. Tsaplin D.E., Gorbunov D.N., Ostroumova V.A., Naranov E.R., Kulikov L.A., Egazaryants S.V., Maksimov A.L. The synthesis and characterization of novel boron-containing B/Al-ZSM-12 zeolite // Mater. Chem. Phys. 2024. V. 326. ID 129825. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129825>
16. Jegatheeswaran S., Cheng C.-M., Cheng C.-H. Effects of adding alcohols on ZSM-12 synthesis // Microporous Mesoporous Mater. 2015. V. 201. P. 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.008>
17. Куликов Л.А., Цаплин Д.Е., Князева М.И., Левин И.С., Кардашев С.В., Филиппова Т.Ю., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Влияние структуры темплата на особенности кристаллизации цеолита ZSM-12 // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 8. С. 904–910. <https://doi.org/10.53392/00282421-2019-59-8-904>
[Kulikov L.A., Tsaplin D.E., Knyazeva M.I., Levin I.S., Kardashev S.V., Filippova T.Y., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Effect of template structure on the zeolite ZSM-12 crystallization process characteristics // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. P. 60–65. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130097>]
18. Цаплин Д.Е., Макеева Д.А., Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Синтез цеолитов ZSM-12 с применением новых темплатов на основе солей этаноламинов // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 12. С. 1729–734. <https://doi.org/10.1134/S004446181812006X>
[Tsaplin D.E., Makeeva D.A., Kulikov L.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Synthesis of ZSM-12 zeolites with new templates based on salts of ethanolamines. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 12. P. 1957–1962. <https://doi.org/10.1134/S1070427218120066>]
19. Kamimura Y., Iyoki K., Elangovan S.P., Itabashi K., Shimojima A., Okubo T. OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite from sodium aluminosilicate gels with zeolite beta seeds // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 163. P. 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.014>
20. Araujo A.S. Catalytic properties of HZSM-12 zeolite in the *n*-heptane catalytic cracking // React. Kinet. Catal. Lett. 2005. V. 84. P. 287–293. <https://doi.org/10.1007/s11444-005-0221-6>
21. Araujo A.S., Silva A.O.S., Souza M.J.B., Coutinho A.C.S.L.S., Aquino J.M.F.B., Moura J.A., Pedrosa A.M.G. Crystallization of ZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio // Adsorption. 2005. V. 11. P. 159–165. <https://doi.org/10.1007/s10450-005-4909-8>
22. Zhu H.-B., Xia Q.-H., Guo X.-T., Su K.-X., Hu D., Ma X., Zeng D., Deng F. Synthesis and structure-

- directing effect of piperazinium hydroxides derived from piperazines for the formation of porous zeolites // *Mater. Lett.* 2006. V. 60. № 17–18. P. 2161–2166. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.091>.
23. Wu W., Wu W., Kikhtyanin O.V., Li L., Toktarev A.V., Ayupov A.B., Khabibulin J.F., Echevsky G.V., Huang J. Methylation of naphthalene on MTW-type zeolites. Influence of template origin and substitution of Al by Ga // *Appl. Catal. A Gen.* 2010. V. 375. № 2. P. 279–288. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.003>
24. Li S., Liutkova A., Kosinov N., Hensen E.J.M. Zeolite nanocrystals (MOR, EU-1, and ZSM-12) synthesized using a versatile diquatertiary ammonium template as robust catalysts // *ACS Appl. Nano Mater.* 2022. V. 5. № 11. P. 16862–16871. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03805>
25. Ganapathy S., Gore K., Kumar R., Amoureux J.-P. Multinuclear (^{27}Al , ^{29}Si , $^{47,49}\text{Ti}$) solid-state NMR of titanium substituted zeolite USY // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2003. V. 24. № 2–3. P. 184–195. [https://doi.org/10.1016/S0926-2040\(03\)00044-4](https://doi.org/10.1016/S0926-2040(03)00044-4)
26. Dugkhuntod P., Imyen T., Wannapakdee W., Yutthalekha T., Salakhum S., Wattanakit C. Synthesis of hierarchical ZSM-12 nanolayers for levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 18087–18097. <https://doi.org/10.1039/C9RA03213D>
27. Bellmann A., Rautenberg C., Bentrup U., Brückner A. Determining the location of Co^{2+} in zeolites by UV–Vis diffuse reflection spectroscopy: a critical view // *Catalysts.* 2020. V. 10. P. 123. <https://doi.org/10.3390/catal10010123>
28. Chen X., Chu Z., Chang X., Zang H., Xiao W. Synthesis, crystal structure, spectrum properties, and electronic structure of a new barium aluminoborate, $\text{Ba}_8[(\text{Al}_6^{\text{IV}})(\text{Al}_2^{\text{V}})(\text{Al}_2^{\text{VI}})\text{B}_{12}^{\text{III}}\text{O}_{41}]_\infty$ // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 511. P. 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.047>
29. Kopa I., Yevdokimova O., Martínez-Klimov M.E., Kurmach M., Murzin D. Yu., Shcherban N. Furfural acetalization with ethanol over hierarchical vs. conventional beta zeolites // *ChemistrySelect.* 2024. V. 9. № 15. № article e202304754. <https://doi.org/10.1002/slct.202304754>
30. Song H., Jin F., Liu Q., Liu H. Zeolite-catalyzed acetalization reaction of furfural with alcohol under solvent-free conditions // *Mol. Catal.* 2013. V. 513. ID 111752. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111752>