

Co 改性 SAPO-11 分子筛择形催化 2-甲基萘烷基化反应

文志辉, 刘清华, 张荣斌, 冯 刚

南昌大学化工化学学院, 江西 南昌 330031

摘要: 2,6-二甲基萘 (2,6-DMN) 是一种高附加值的聚酯单体。通过水热法合成 SAPO-11 分子筛, 再经不同浓度 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 进行改性, 并用于催化 2-甲基萘 (2-MN) 烷基化反应制备 2,6-DMN。结果表明: 经 Co 改性后的 SAPO-11 分子筛催化剂, 2-MN 转化率有一定程度降低, 但是 2,6-DMN 选择性以及 2,6-DMN 和 2,7-DMN (2,7-二甲基萘) 物质的量之比 (2,6-/2,7-DMN 比) 均有不同程度的提升。其中, Co 质量分数为 3% 的 Co/SAPO-11 分子筛具有较高的活性, 在 400 °C 下反应 3 h 后, 2,6-DMN 的选择性和 2,6-/2,7-DMN 比分别达到了 44.1% 和 2.06。Co 浸渍修饰了 SAPO-11 分子筛的孔道结构并调变了分子筛的酸性性质, 提高了催化剂的催化性能。

关键词: SAPO-11 分子筛 择形催化 2-甲基萘 2,6-二甲基萘 烷基化

中图分类号: O643.38; TQ426.61

文献标识码: A

2,6-二甲基萘 (2,6-DMN) 是一种高附加值的化工原料, 其氧化后生成的 2,6-萘二甲酸和乙二醇缩合制得萘二甲酸乙二醇酯 (PEN), PEN 具有优良的理化性能, 广泛运用于绝缘材料、电子元件和纤维等领域, 应用前景十分广阔^[1-2]。工业上 2,6-DMN 主要由邻二甲苯和丁二烯经过多步化学反应制得, 过程复杂, 工艺路线长, 成本较高^[3]。因此, 通过萘 (NA) 或 2-甲基萘 (2-MN) 与甲醇烷基化一步法合成 2,6-DMN 引起了众多研究人员的注意。但是萘系物烷基化后的产物十分复杂, 仅二甲基萘 (DMN) 就有 10 种, 且物性参数相似, 较难分离, 尤其是 2,6-DMN 和 2,7-二甲基萘 (2,7-DMN), 二者沸点只相差 0.3 °C^[3]。开发高活性、高选择性和稳定性好的催化剂是一步法合成 2,6-DMN 的关键。

分子筛因其独特的孔道结构和酸性性质被广泛运用于芳烃的烷基化反应。在过去的几十年中, 学者们研究了不同孔道结构的分子筛运用于萘系物烷基化反应。Zhao 等^[4]研究了 NH_4F 和 Pt 改性的 HZSM-5 分子筛催化 2-MN 烷基化, 改性后的 HZSM-5 分子筛下的转化率和选择性升高, 积炭量明显减少。Li 等^[5]采用碱处理后的 HZSM-12 分子筛催化萘烷基化反应, 改性后有效提高了催化活性、2,6-DMN 选择性和 2,6-/2,7-DMN 比 (2,6-DMN 与 2,7-DMN 物质的量之比)。Li 等^[6]采用 SiO_2 和 Mo 改性 HBeta 提高了催化剂的稳定性和抗积炭性能。Park 等^[7]研究了脱铝处理的 HM, H β , USY 和 HMCM-22 分子筛, 发现脱铝处理能提高分子筛的催化活性、选择性和稳定性。Zhang 等^[8]研究了 PdO 改性的 HZSM-5, HSAPO-11, H β 和 HUSY 分子筛, 发现 PdO 改性后的 SAPO-11 分子筛具有更好的催化效果。Wang 等^[9]发现由二正丙胺为模板剂合成的 SAPO-11 分子筛具有较好的催化活性。在这些分子筛中, SAPO-11 分子筛具有椭圆形十元环的孔道, 孔径为 0.39 nm $\times$ 0.64 nm, 介于大孔分子筛和

收稿日期: 2021-10-09; **修订日期:** 2022-10-04。

作者简介: 文志辉 (1997—), 男, 硕士研究生; 冯 刚 (1982—), 男, 教授, 通讯联系人。E-mail: fenggang@ncu.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21875096)。
<https://www.academix.com/doi/10.11730/j.issn.1001-7631.2022.06.0502.07>

介孔分子筛之间^[10]。SAPO-11 分子筛孔径大于 0.60 nm, 可以有效筛分 2-MN 烷基化后的产物。同时, SAPO-11 分子筛的一维孔道结构具有良好的抗积炭能力, 因此 SAPO-11 分子筛被认为是催化 2-MN 烷基化的高效分子筛之一, 经盐酸处理后的 SAPO-11 分子筛在反应 6 h 后, 2,6-DMN 选择性高达 48.7%^[3]。

虽然 SAPO-11 分子筛催化 2-MN 烷基化有较好的 2,6-DMN 选择性, 但甲基萘的转化率低, 且反应产生的积炭导致催化剂失活的缺点仍难以克服。通常通过调节分子筛的酸性性质和孔道结构来调控催化剂性能。一般来说, 常见改性分子筛的方法主要有离子交换^[11]、硅沉积^[12]、水蒸气处理^[12]、碱酸处理^[13]和浸渍法^[14]等。其中, 金属浸渍改性分子筛操作简单, 很多学者通过浸渍金属改性分子筛, 并用于烷基化反应均取得了不错的效果^[15-19], 张凤等^[19]研究 Co 改性的 H β 分子筛催化 2-MN 烷基化取得了较好的性能, 转化率和二烷基萘选择性都显著提高。因此, 本工作研究 Co 改性 SAPO-11 分子筛用于催化 2-MN 烷基化反应的催化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用水热法制备 SAPO-11 分子筛。向自制的去离子水中加入一定量的磷酸(质量分数为 85%), 再加入拟薄水铝石(质量分数为 70%), 然后加入模板剂二正丙胺(DPA), 之后加入硅溶胶(SiO₂ 的质量分数为 40%)。最后在室温下搅拌 2 h 使得原料均匀混合。所得凝胶中 DPA, Al₂O₃, P₂O₅, SiO₂ 和 H₂O 的物质的量之比为 1:1:1:0.2:43, 将凝胶转移到含有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 200 °C 晶化 24 h。晶化完成后经过抽滤、洗涤、干燥过夜, 最后在 600 °C 下煅烧 4 h 后得到 SAPO-11 分子筛。

称取一定量的 Co(NO₃)₂·6 H₂O 固体, 配制钴浓度为 1%~4% (质量分数) 的硝酸钴溶液。在室温条件下, 采用等体积浸渍法将 Co 负载到 SAPO-11 分子筛上, 在 120 °C 干燥过夜后, 在 600 °C 下煅烧 2 h 制得催化剂, 记作 xCo/SAPO-11, 其中 x 为金属钴的质量分数。

1.2 催化剂表征

采用北京普析仪器有限责任公司 XD-3 型 X 射线衍射仪(XRD)表征催化剂的晶相结构; 采用日本 Hitachi-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分析分子筛表面形貌; 采用 Micromeritics 公司 ASAP2020 型比表面积分析仪和 AutoChem-2920 型化学吸附仪分别测得 N₂ 吸附-脱附曲线和 NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)曲线。

1.3 催化剂性能评价

在固定床反应器上进行 2-MN 和甲醇的烷基化反应, 取一定量 20~40 目(0.425~0.850 mm) 的 SAPO-11 分子筛置于反应器恒温区。用微量计量泵以 0.5 h⁻¹ 的质量空速将原料液泵入反应管中, 原料中甲醇、均三甲苯和 2-MN 的物质的量之比为 5:3.5:1。在反应前, 催化剂在 N₂ 气氛下于 500 °C 活化 2 h 以去除分子筛表面的杂质和水分, 使得活性位点暴露出来, 再冷却至反应温度(400 °C), 产物经过冷凝后收集。在山东鲁南瑞虹有限公司 SP7890 Plus 气相色谱上分析所得产物。色谱柱为 Supelco 公司的 Beta-DEX-120 型毛细柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm)。

通过下式计算 2-MN 的转化率, 2,6-DMN 的选择性和 2,6-/2,7-DMN 比:

$$C_{2\text{-MN}}(\%) = \frac{M_{2\text{-MN},0} - M_{2\text{-MN},1}}{M_{2\text{-MN},0}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{2,6\text{-DMN}} = \left(M_{2,6\text{-DMN}} / \sum M_{\text{DMN}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$2,6\text{-}/2,7\text{-DMN} = \left(M_{2,6\text{-DMN}} / M_{2,7\text{-DMN}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中: $C_{2\text{-MN}}$ 为 2-MN 的转化率, %; $S_{2,6\text{-DMN}}$ 为 2,6-DMN 的选择性, %; $M_{2\text{-MN},0}$ 和 $M_{2\text{-MN},1}$ 分别为原料和产物中 2-MN 的摩尔分数, %; $M_{2,6\text{-DMN}}$, $M_{2,7\text{-DMN}}$ 和 $\sum M_{\text{DMN}}$ 分别为产物中 2,6-DMN、2,7-DMN 和产物中所有 DMN 的摩尔分数, %。

2 结果和讨论

2.1 SAPO-11 分子筛催化剂表征

图 1 是 Co 改性前后 SAPO-11 的 XRD 图谱。由图可知, SAPO-11 分子筛样品在 2θ 为 8.1° , 9.6° , 13.2° , 15.8° 和 $20.3^\circ \sim 23.4^\circ$ 处出现特征峰, 表明样品具有明显的 AEL 拓扑结构。Co 改性后的分子筛结晶度略微下降, 且随着 Co 含量增加, 分子筛结晶度下降幅度增大, 但是没有出现其他杂峰, 保持 SAPO-11 分子筛原有的特征峰, 表明 Co 改性不会生成其他新相, 也不会破坏 SAPO-11 分子筛原有的结构。由图 1 还可以看出, 在所有 Co 改性的 SAPO-11 分子筛样品中都没有观察到 Co 物种的特征峰, 说明金属 Co 在 SAPO-11 分子筛上分散性良好^[20]。

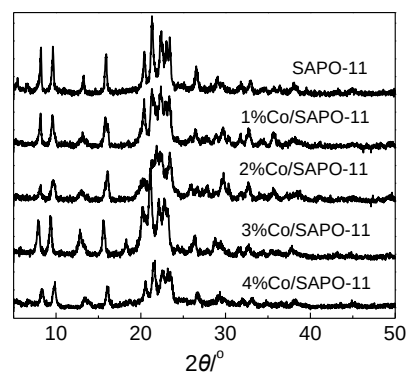


图1 SAPO-11分子筛的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of SAPO-11 molecular sieve

图 2 是 SAPO-11 分子筛和 3%Co/SAPO-11 分子筛的 SEM 图片。由图 2 (a) 可知, SAPO-11 分子筛为颗粒大小比较均匀的球形。3%Co/SAPO-11 分子筛基本保持原有的形貌, 说明金属 Co 浸渍改性不会破坏分子筛的原有结构, 这与 XRD 的结果一致。

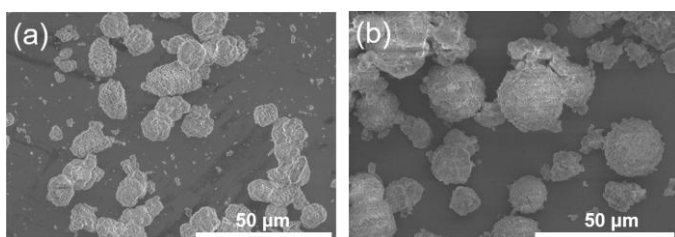


图2 SAPO-11分子筛的SEM图片

Fig.2 SEM images of SAPO-11 molecular sieves
(a): SAPO-11; (b): 3%Co/SAPO-11

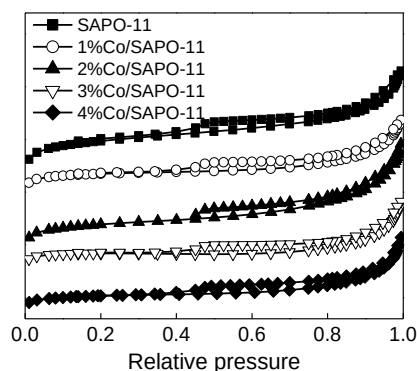


图3 SAPO-11分子筛的N₂吸附-脱附曲线

Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms of SAPO-11 molecular sieve

图 3 是 Co 改性前后 SAPO-11 分子筛的 N₂ 吸附-脱附曲线。由图可知, 改性前后的 SAPO-11 分子筛的吸附曲线存在一个明显的回滞环, 根据 IUPAC 气体吸附等温线的分类标准可知这种曲线是典型

的第 IV 型, 说明该分子筛存在介孔结构。Co 改性前后的 SAPO-11 分子筛的孔结构和比表面积等参数列于表 1。由表可知, 浸渍 Co 后, 催化剂的比表面积 (S_{BET})、微孔表面积 ($S_{\text{micropore}}$)、外表面积 (S_{external})、微孔体积 (V_{total}) 和孔体积 ($V_{\text{micropore}}$) 均减小, 且随金属钴浸渍量的增加, 不断减小。表明 Co 物种不仅负载在 SAPO-11 分子筛的外表面, 也进入了分子筛的孔道中。

表 1 SAPO-11分子筛的结构特性
Table 1 Textural properties of SAPO-11 molecular sieves

Samples	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}/(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micropore}}^{\text{b}}/(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{external}}/(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^{\text{c}}/(\text{m}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micropore}}^{\text{b}}/(\text{m}^3 \text{g}^{-1})$
SAPO-11	179	131	48	0.124	0.064
1%Co/SAPO-11	127	91	35	0.105	0.045
2%Co/SAPO-11	101	72	29	0.091	0.036
3%Co/SAPO-11	82	56	26	0.073	0.028
4%Co/SAPO-11	73	56	17	0.053	0.018

a: calculated by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method;

b: t-Plot method;

c: volume absorbed at $P/P_0=0.99$.

图 4 是 Co 改性前后的 SAPO-11 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线。由图可知, SAPO-11 分子筛在 175 °C 左右有一个弱酸位点的脱附峰, 在 275 °C 左右有一个肩峰。经 Co 改性后, SAPO-11 分子筛肩峰解析峰的温度逐渐向低温区偏移, 4%Co/SAPO-11 分子筛的肩峰解析峰的温度偏移至 250 °C, 说明酸性强度随负载量的增加而减小。设 SAPO-11 分子筛的总酸量为 1, 通过将 NH_3 -TPD 曲线下的面积进行积分来估算其相对酸量可得, 1%Co/SAPO-11 分子筛的总酸量为 0.882,

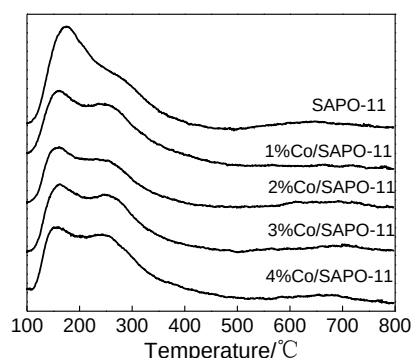


图 4 SAPO-11 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线
Fig.4 NH_3 -TPD curves of SAPO-11 molecular sieve

然而 3%Co/SAPO-11 分子筛的总酸量仅为 0.698。Co/SAPO-11 分子筛的酸量比 SAPO-11 分子筛减少了许多。改性后 SAPO-11 分子筛的酸量和酸强减小可能是分子筛表面部分酸位点被 Co 物种覆盖所致。

2.2 Co改性前后SAPO-11分子筛催化2-MN烷基化性能

考察了 SAPO-11 分子筛和 Co 浸渍量为 1%~4% 的 SAPO-11 分子筛催化 2-MN 和甲醇烷基化的催化性能, 结果见图 5。

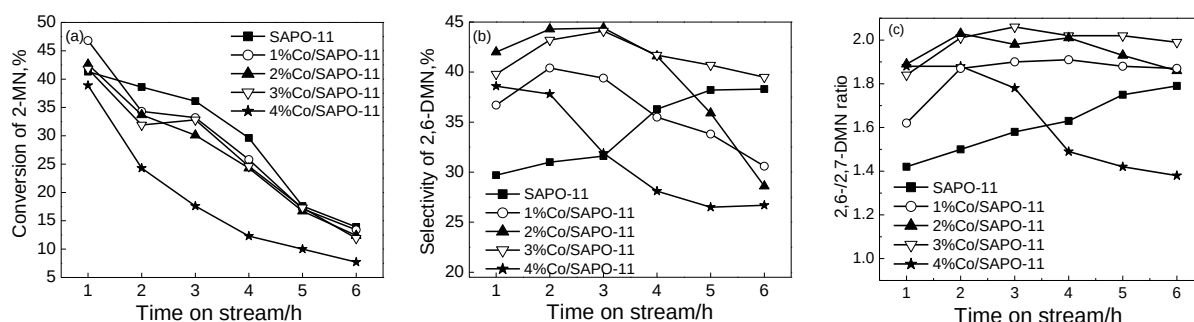


图5 SAPO-11和Co/SAPO-11分子筛催化2-MN烷基化的性能

Fig.5 Catalytic performance of SAPO-11 and Co/SAPO-11 molecular sieve for alkylation of 2-MN

从图 5 (a) 可以看出, 1%Co/SAPO-11 分子筛的初始活性最高, 2-MN 转化率可达到 46.8%。Co

浸渍量为 1%~3% 的 Co/SAPO-11 分子筛的初始活性都大于未改性的 SAPO-11 分子筛, 当反应时间大于 2 h 后, Co 改性后的 SAPO-11 分子筛的催化活性均小于 SAPO-11, 这是由于 2-MN 的转化率与分子筛催化剂的酸性性质相关^[21], 分子筛的酸性越强、酸量越多越有利于 2-MN 的转化, 分子筛的催化活性和 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 酸性强弱顺序大致吻合。随着反应时间的延长, 各催化剂的 2-MN 的转化率逐渐降低。这是因为随着反应的进行, 产生的积炭不仅覆盖 SAPO-11 分子筛表面酸位点, 还堵塞分子筛孔道, 从而抑制了反应的发生, 还增加了反应物/产物的扩散阻力。4%Co/SAPO-11 分子筛的催化活性一直为最低, 这可能是因为负载量较大, Co 物种覆盖分子筛表面的酸性位点导致活性位点较少。

由图 5 (b) 可以看出, 未改性的 SAPO-11 分子筛的初始 2,6-DMN 选择性较低, 但是随着反应时间的增加不断升高。经 Co 改性后的 SAPO-11 分子筛的 2,6-DMN 选择性呈现先升高后降低的趋势, 尽管 2%Co/SAPO-11 分子筛的初始选择性最高, 但在反应 4 h 后, 选择性低于 3%Co/SAPO-11 分子筛, 并且下降速率较快。3%Co/SAPO-11 分子筛在反应 3 h 后, 选择性能够达到 44.1%, 在反应 6 h 后, 选择性高于其他 4 种催化剂, 选择性为 39.5%, 该值远远高于 2,6-DMN 热力学平衡值 (12%)^[22]。经过 Co 改性的分子筛中, 4%Co/SAPO-11 分子筛的 2,6-DMN 选择性一直是最低的且逐渐下降。这可能是因为在浸渍的过程中, 较多 Co 物种进入分子筛的孔道, 堵塞孔道, 加大了反应物和产物的扩散阻力; 随着反应进行, 生成的积炭进一步堵塞分子筛孔道, 使得 2-MN 烷基化反应只能发生在分子筛外表面。

2,6-/2,7-DMN 比是选择性合成 2,6-DMN 的一个重要指标, 两者沸点仅相差 0.3 °C, 且会形成低共熔结晶, 只有该比值超过 0.7, 这两种物质才能分离, 当该比值超过 1.4 时, 这两种物质才能更有效地分离^[21]。由图 5 (c) 可知, Co 改性前后的 SAPO-11 分子筛的 2,6-/2,7-DMN 比均大于 1.4, 远高于其热力学平衡值 (1.0)^[22]。SAPO-11 分子筛的 2,6-DMN 选择性和 2,6-/2,7-DMN 比均随着反应时间增加不断升高, Co 负载量为 1%~3% 的 Co/SAPO-11 分子筛的 2,6-DMN 选择性和 2,6-/2,7-DMN 比均先升高后降低。除 4%Co/SAPO-11 分子筛外, 改性后的 SAPO-11 分子筛的 2,6-/2,7-DMN 比明显高于未经改性的分子筛, 其中 3%Co/SAPO-11 分子筛在反应 3 h 后该比值能够达到 2.06。出现高 2,6-/2,7-DMN 比的主要原因是: (1) 经过 Co 改性后, 分子筛外表面没有择形性的酸位点被覆盖从而抑制了 2,6-DMN 转变为其他 9 种 DMN, 减少了异构化的发生, 更有利于生成 2,6-DMN^[6]; (2) 2,6-DMN 的分子尺寸在 10 种 DMN 中较小, Co 物种和反应产生的积炭堵塞孔道, 使得其他尺寸较大的 DMN 难以扩散, 因此更有利于 2,6-DMN 的扩散; (3) 根据轨道理论, C-6 比 C-7 有更高的电子云密度, 使得 6 号位比 7 号位更容易发生亲电取代反应, 烷基化产物更倾向于生成 2,6-DMN^[23]。

3 结 论

a) Co 浸渍 SAPO-11 分子筛通过覆盖表面酸位点来调变酸性性质, 部分 Co 物种进入孔道中能够调节分子筛的孔道结构。

b) Co 改性后的 SAPO-11 分子筛的 2-MN 转化率有所降低, 但是改性后的分子筛的 2,6-DMN 选择性和 2,6-/2,7-DMN 比值均有不同程度的升高。3%Co/SAPO-11 分子筛在反应 3 h 后, 选择性和 2,6-/2,7-DMN 比分别能够达到 44.1% 和 2.06, 远高于其热力学平衡值 (分别为 12% 和 1.0)。

参考文献:

[1] 唐云. 铝酸型离子液体催化制备 2,6-二甲基萘的研究[J]. 广州化工, 2015, 43(3):45-47,53.

- TANG Yun. Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene catalyzed by chlorine-aluminate ionic liquids[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(3):45-47, 53.
- [2] WATANABE G, NAKASAKA Y, TANIGUCHI T, et al. Kinetic studies on high-pressure methylation of 2-methylnaphthalene over MTW-type zeolite with different crystal sizes[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312:288-295.
- [3] WANG X X, LIU Z M, GUO F, et al. Shape-selective methylation of naphthalene with methanol over SAPO-11 molecular sieve modified with hydrochloric acid and citric acid[J]. RSC Advances, 2018, 8(1):243-250.
- [4] ZHAO L, GUO X W, LIU M, et al. Methylation of 2-methylnaphthalene with methanol over NH_4F and Pt modified HZSM-5 catalysts[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, 18(5):742-749.
- [5] LI C, LI L F, WU W, et al. Highly selective synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene over alkaline treated ZSM-12 zeolite[J]. Procedia Engineering, 2011, 18:200-205.
- [6] LI J H, GONG Q, LIAN H, et al. Transalkylation of C10 aromatics with 2-methylnaphthalene for 2,6-dimethylnaphthalene synthesis: high-efficiently shape-selective & synergistic catalysis over a multifunctional SiO_2 -Mo-HBeta catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2019, 378(C):144-152.
- [7] PARK J N, WANG J, HONG S I, et al. Effect of dealumination of zeolite catalysts on methylation of 2-methylnaphthalene in a high-pressure fixed-bed flow reactor[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 292:68-75.
- [8] ZHANG Y, FENG J P, LYU Z J, et al. Improved stability and shape selectivity of 2,6-dimethylnaphthalene by methylation of naphthalene with methanol on modified zeolites[J]. Modern Research in Catalysis, 2014, 3(2):19-25.
- [9] WANG X X, ZHANG W, GUO S Q, et al. Optimization of the synthesis of SAPO-11 for the methylation of naphthalene with methanol by varying templates and template content[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2013, 24(7):1180-1187.
- [10] GE L X, YU G, CHEN X Q, et al. Effects of particle size on bifunctional Pt/SAPO-11 catalysts in the hydroisomerization of *n*-dodecane[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(7):2996-3003.
- [11] HAJIMIRZAE S, LEEKE G A, WOOD J. Modified zeolite catalyst for selective dialkylation of naphthalene[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 207:329-341.
- [12] ZHANG C, GUO X, SONG C, et al. Effects of steam and TEOS modification on HZSM-5 zeolite for 2,6-dimethylnaphthalene synthesis by methylation of 2-methylnaphthalene with methanol[J]. Catalysis Today, 2010, 149(1/2):196-201.
- [13] 毛艳红, 刘冬梅, 王海彦, 等. 碱酸改性 ZSM-5 分子筛催化剂的噻吩烷基化反应性能研究[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(12):1456-1466.
- MAO Yanhong, LIU Dongmei, WANG Haiyan, et al. Study on the performance of alkali acid modified ZSM-5 catalysis for thiophene alkylation reaction[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(12):1456-1466.
- [14] LYU Y C, LIU Y X, XU L, et al. Effect of ethanol on the surface properties and *n*-heptane isomerization performance of Ni/SAPO-11[J]. Applied Surface Science, 2017, 401(15):57-64.
- [15] ZHANG C, GUO X W, WANG Y N, et al. Methylation of 2-methylnaphthalene with methanol to 2,6-dimethylnaphthalene over HZSM-5 modified by NH_4F and SrO [J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18(10):1281-1284.
- [16] HUANG Z H, ZHANG J, LI P D, et al. *tert*-Butylation of naphthalene by tertiary butanol over HY zeolite and cerium-modified HY catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(20):4700-4709.
- [17] 于清跃, 张培云, 武文良. MgO-HM 复合催化剂上萘的甲基化[J]. 化学反应工程与工艺, 2010, 26(4):327-331.
- YU Qingyue, ZHANG Peiyun, WU Wenliang. Methylation of naphthalene over composite catalyst MgO-HM[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2010, 26(4):327-331.
- [18] GULEC F, SHER F, KARADUMAN A. Catalytic performance of Cu- and Zr-modified beta zeolite catalysts in the methylation of 2-methylnaphthalene[J]. Petroleum Science, 2019, (1):161-172.
- [19] 张凤, 高志贤, 吾满江, 艾力. Co/H β 分子筛催化甲基萘烷基化的反应特征[J]. 工业催化, 2011, 19(9):63-68.
- ZHANG Feng, GAO Zhixian, Wumanjiang Eli. Alkylation of methylnaphthalene over Co modified H β molecular sieves[J]. Industrial Catalysis, 2011, 19(9):63-68.
- [20] MARTINEZ-TRIGUERO J, VALENCIA S, BLANCH-RAGA N, et al. Cu and Co modified beta zeolite catalysts for the trichloroethylene oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 187:90-97.
- [21] 温健, 王桂云, 张晔, 等. SAPO-11 分子筛择形催化萘甲基化反应[J]. 石油化工, 2010, 39(5):487-491.
- WEN Jian, WANG Guiyun, ZHANG Ye, et al. Shape-selective catalytic methylation of naphthalene with methanol over SAPO-11 molecular sieve catalyst[J]. Petrochemical Technology, 2010, 39(5):487-491.
- [22] GLASER R, LI R F, HUNGER M, et al. Zeolite HNU-87: synthesis, characterization and catalytic properties in the shape-selective conversion of methylnaphthalenes[J]. Catalysis Letters, 1998, 50(3):141-148.
- [23] WANG Y C, KIKHTYANIN O V, LI C, et al. Synthesis of nanosized ZSM-5 zeolites by different methods and their catalytic performance in the alkylation of naphthalene[J]. Petroleum Chemistry, 2021, 61(3):394-406.

Shape Selective Catalysis of Co-Modified SAPO-11 Molecular Sieve for Alkylation of 2-Methylnaphthalene

WEN Zhihui, LIU Qinghua, ZHANG Rongbin, FENG Gang

School of Chemistry and Chemical Engineering, NanChang University, Nanchang 330031, China

Abstract: 2,6-Dimethylnaphthalene (2,6-DMN) is an high value-added polyester monomer. The SAPO-11 molecular sieves were synthesized by hydrothermal method. The SAPO-11 molecular sieves were modified with different concentrations of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ for the catalytic alkylation of 2-methylnaphthalene (2-MN) to 2,6-DMN. The results showed that the conversion of 2-MN decreased with Co modified SAPO-11 molecular sieves, the selectivity of 2,6-DMN and molar ratio of 2,6-DMN to 2,7-DMN (2,6-/2,7-DMN ratio) increased. The 3%Co/SAPO-11 (3% was the mass fraction of Co) exhibited high catalytic activity. After 3 hours of reaction at 400 °C, the selectivity of 2,6-DMN and 2,6-/2,7-DMN ratio reached 44.1% and 2.06, respectively. Co modified pore structure and acidic properties of SAPO-11 molecular sieves, and improved the catalytic performance of the catalyst.

Key words: SAPO-11 molecular sieve; shape-selective catalysis; 2-methylnaphthalene; 2,6-dimethylnaphthalene; alkylation

栏目编辑 滕加伟

上接第 490 页

Abstract: A novel material of Fe_3O_4 nanoparticles coated by sandwich-like structure of carbon and platinum ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$) was prepared by double coating method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The hydrogenation performance of nitrobenzene to *p*-aminophenol over different catalysts was investigated. The results showed that the carbonization temperature affected the morphology, pore structure, and catalytic performance of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Pt}/\text{C}$ -800 prepared at 800 °C exhibited better catalytic performance of nitrobenzene to *p*-aminophenol, the conversion of nitrobenzene was 94.8%, and *p*-aminophenol selectivity was 80.4%. The sandwich layer of carbon and platinum could protect the Fe_3O_4 nucleus, which effectively improved the acid resistance of the catalysts. After four cycles of reaction in acidic media, the conversion of nitrobenzene is 94.5%, and the selectivity of *p*-aminophenol is 70.2%. The synergy of Fe_3O_4 core and the platinum nanoparticles of the sandwich-like carbon layer effectively inhibited the excessive hydrogenation of nitrobenzene at the metal active sites, leading a higher selectivity to *p*-aminophenol.

Key words: Fe_3O_4 nanoparticle; carbon coating; nitrobenzene; hydrogenation; *p*-aminophenol

栏目编辑 夏王琼