

专栏:环境友好的催化技术

【特约主持人】王建成:太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室主任

【主持人按语】当代工业革命不断推进,资源和能源的巨大需求,以及随之而来的环境问题已逐渐成为制约人类社会可持续发展的关键因素.近年来催化科学与技术得到了长足发展,在能源利用、环境保护、新材料开发等领域得到了广泛应用.研究开发高效催化剂,探寻简单、高效、绿色的催化转化技术是催化科学研究的重要内容之一.本专栏的 3 篇文章聚焦于开发绿色高效稳定的催化剂,《Ni 改性 SAPO-11 分子筛择形催化 2-甲基萘烷基化制 2,6-二甲基萘》采用金属 Ni 对 SAPO-11 分子筛进行改性,通过优化其酸性和孔道结构提高了催化剂的稳定性,实现了高选择性催化 2-甲基萘烷基化制备 2,6-二甲基萘;CO 催化氧化在环境和工业领域是一个重要的反应,《钒前驱体对 V-OMS-2 结构及催化 CO 氧化活性的影响》利用钒掺杂锰氧分子筛(V-OMS-2),使其具有较大的比表面积、更机动、活泼的表面活性氧等,因而该催化剂能够高效催化氧化 CO,探讨了催化剂结构与活性间的潜在联系;半导体光催化降解有机污染物在环境修复领域具有应用潜力,《肖特基异质结 Pt/Bi₄O₅Br₂ 的制备及其光催化性能研究》将不同量贵金属 Pt 负载于 Bi₄O₅Br₂ 纳米片表面用于光催化降解水中双酚 A 污染物,Pt 的负载提高了 Bi₄O₅Br₂ 的可见光吸收及光生电子-空穴对的分离效率,最终有效提高了光催化降解双酚 A 的效率.

Ni 改性 SAPO-11 分子筛择形催化 2-甲基萘烷基化制 2,6-二甲基萘

冯刚,文志辉,周建林,邵松,刘清华,张荣斌

(南昌大学 化学学院,南昌 330031)

摘要:采用水热法以 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} : n_{\text{DPA(二正丙酸)}} : n_{\text{P}_2\text{O}_5} : n_{\text{SiO}_2} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 10 : 10 : 10 : 0.2 : 43$ 制备了 SAPO-11 分子筛,使用等体积浸渍法负载金属 Ni 改性 SAPO-11 分子筛.通过 XRD,SEM,N₂ 吸附-脱附和 NH₃-TPD 对 SAPO-11 分子筛催化剂进行了理化性质的表征.在 400 °C,3.5 MPa,2-甲基萘(2-MN)重时空速(WHSV)为 0.5 h⁻¹ 的条件下,考察了负载 Ni 不同量的 SAPO-11 分子筛催化剂的烷基化活性.结果表明,2%Ni/SAPO-11 分子筛催化剂具有最高的选择性及 2,6-/2,7-DMN 比(即 2,6-二甲基萘(2,6-DMN)和 2,7-二甲基萘(2,7-DMN)的物质的量之比),反应 7 h 后,分别可以达到 46%和 2.04.SAPO-11 分子筛有高活性与其具有适中的孔径和温和的酸强度密不可分.

关键词:2,6-二甲基萘;SAPO-11 分子筛;烷基化;择形催化

中图分类号:TQ241.5

文献标志码:A

收稿日期:2021-05-17;**修回日期:**2021-07-20.

基金项目:国家自然科学基金(21875096)

作者简介(通信作者):冯刚(1982—),男,河南开封人,南昌大学教授,博士,博士生导师,研究方向为理论计算、分子筛催化烷基化反应等,E-mail:fenggang@ncu.edu.cn.

2,6-二甲基萘(2,6-DMN)是一种高端聚酯单体,其氧化为 2,6-萘二甲酸后,与乙二醇缩合可以制得一种性能优良的聚酯材料聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)^[1-4].PEN 与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)相比,PEN 有更高的强度、更优异的热性能、更好的阻气性以及更强的化学稳定性和耐辐射性能等,广泛应用于电子元件、仪器仪表、绝缘材料、航天航空材料等^[5-7].但是 2,6-DMN 制备技术不够成熟,致使其成本高、价格昂贵,导致 PEN 不能大规模进入市场.

过去几十年中,人们提出了很多种制备 2,6-DMN 的方法,但分子筛催化 2-MN 和甲醇一步法反应过程简单,原料来源广泛,因而被认为是最合理的技术路线^[8-9].然而 2-MN 烷基化的产物十分复杂,仅二甲基萘就有 10 种,并且沸点非常接近,尤其是 2,6-DMN 和 2,7-DMN 的沸点只差 0.3 °C,分离提纯难度大,关键的挑战是要提高 2,6-DMN 的选择性和 2,6-/2,7-DMN 的比值.需要通过调节分子筛的酸性和孔道结构来修饰催化剂从而提高目标产物的选择性^[10].

SAPO-*n* 系列分子筛具有丰富的结构,已经成为一类重要的分子筛材料,在分离^[11-12]、气体吸附^[13]、催化^[14]等领域有着广泛的应用.SAPO-11 分子筛作为 SAPO-*n* 家族中的重要一员,具有温和的酸性和适中的孔隙结构,以及具有椭圆形十元环的孔道结构,孔径为 0.39 nm×0.64 nm^[15],被认为是加氢异构和加氢脱氧生产生物柴油等反应的优选催化剂^[16-17].由于其特有的孔道结构,SAPO-11 分子筛也被用于催化萘和甲醇烷基化制 2,6-DMN 的反应中.文献研究了不同硅含量的 SAPO-11 分子筛^[18]、酸处理后的 SAPO-11 分子筛^[19]和不同模板剂种类及不同含量的 SAPO-11 分子筛^[9]对萘和甲醇烷基化的影响,发现 SiO₂ 与 Al₂O₃ 物质的量之比为 0.2 合成的 SAPO-11 分子筛在反应 6 h 后,2,6-DMN 的选择性可达到 48.2%,2,6-/2,7-DMN 比值为 1.72^[18];4 mol/L HCl 处理后的 SAPO-11 分子筛反应 6 h 后,2,6-DMN 的选择性为 48.7%,2,6-/2,7-DMN 的比值为 1.81^[19];由二正丙胺(DPA)合成的 SAPO-11 分子筛($n_{\text{DPA}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=1.2$)在反应 8 h 后,2,6-/2,7-DMN 比值为 1.96^[9].LIU 等人^[8]研究了不同方法合成的 SAPO-11 分子筛对萘与甲醇烷基化的影响,发现微波法合成的 SAPO-11 分子筛在反应 4 h 后,2,6-DMN 的选择性可达到 32.4%,2,6-/2,7-DMN 比值为 1.93.学者用不同方法改性 SAPO-11 分子筛催化剂有效提高烷基化的催化效率^[20-21],如 ZHANG 等人^[20]研究了 PdO 负载改性多种分子筛催化 2-MN 和甲醇烷基化的影响,发现 PdO 负载改性的 SAPO-11 分子筛在反应 9 h 后,2,6-DMN 的选择性为 28.0%,2,6-/2,7-DMN 比值为 1.50 左右.Ni 和 Pt, Pd 具有相似的性质,而通过金属 Ni 改性 SAPO-11 分子筛催化该反应报道较少.采用金属 Ni 改性对分子筛的理化性质有一定影响.首先,金属 Ni 形成的 NiO 会覆盖表面酸位点,抑制表面异构化反应的发生而提高选择性.其次,在硝酸镍浸渍改性 SAPO-11 分子筛的过程中,有部分金属 Ni 会进入分子筛的孔道内,对分子筛的孔径起到了一定的修饰作用.最后,除了分子筛本身的 Lewis 酸位点外, Ni/SAPO-11 提供了更多的 Ni²⁺ 物种,已知 Ni²⁺ 物种是电子对的受体,充当 L 酸位点.Ni 为非贵金属,价格便宜,而 Pt, Pd 为贵金属,价格昂贵.本文拟将活性金属 Ni 采用浸渍法负载到 SAPO-11 分子筛上,并用于催化 2-MN 和甲醇烷基化反应.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅溶胶(40%(质量分数)SiO₂,山东豪耀新材料有限公司),拟薄水铝石(70%(质量分数),山东允能催化技术有限公司),磷酸(85%(质量分数),西陇科学股份有限公司),二正丙胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),硝酸镍(分析纯,成都艾科达化学试剂有限公司),甲醇(分析纯,西陇科学股份有限公司),1,3,5-三甲苯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),2-甲基萘(97%(质量分数),国药集团化学试剂有限公司),上述试剂都未经进一步纯化,去离子水为自制.

在北京普析仪器有限责任公司 XD-3 型 X 射线衍射仪进行了 XRD 分析;通过 Micromeritics 公司 ASAP2020 型比表面积分析仪测得所有催化剂的比表面积和孔径等参数;使用 Micromeritics 公司 Auto-Chem-2920 型化学吸附仪测定催化剂的 NH₃-TPD 曲线;使用日本 Hitachi-4800 型场发射扫描电子显微镜观察样品的形貌.

1.2 SAPO-11 分子筛催化剂的制备

采用水热合成法制备 SAPO-11 分子筛.按照 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} : n_{\text{DPA(二正丙胺)}} : n_{\text{P}_2\text{O}_5} : n_{\text{SiO}_2} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 10 : 10 : 10 : 0.2 : 43$ 原料配比,将原料按水、磷酸、拟薄水铝石、二正丙胺、硅溶胶的顺序加入后搅拌均匀,放入含有聚四氟乙烯内衬的反应釜,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 24 h,晶化完成后进行抽滤、洗涤、干燥,最后在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中煅烧 4 h 得到 SAPO-11 分子筛.

用分析天平称取一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体,依次配制质量分数 1%, 2%, 3%, 4% 的硝酸镍溶液.采用等体积浸渍法将金属镍负载到 SAPO-11 分子筛上,在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 后,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h 得到不同量 Ni 负载的催化剂,对应命名为 1% Ni/SAPO-11, 2% Ni/SAPO-11, 3% Ni/SAPO-11, 4% Ni/SAPO-11.

1.3 烷基化实验

2-MN 和甲醇的烷基化反应在固定床反应器中进行,取 2 g 20~40 目的催化剂置于反应管中,两端用石英砂填充.反应前,将催化剂在 N_2 气氛(20 mL/min)下 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 吹扫 2 h,再冷却至反应温度($400\text{ }^\circ\text{C}$).将反应原料 2-MN、甲醇、均三甲苯依次按物质的量比 1 : 5 : 3.5 均匀混合,然后用微量计量泵以重时空速 0.5 h^{-1} (2-MN) 泵入反应管.产物经过冷凝后收集,采用氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱进行分析.

1.4 产物分析

使用山东鲁南瑞虹有限公司 SP7890 Plus 气相色谱进行分析,载气为 N_2 ,色谱柱为 Supelco 公司的 Beta-DEX-120 型毛细柱($60\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),进样口温度为 $280\text{ }^\circ\text{C}$,检测器温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$,色谱柱采用程序升温, $160\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 36 min 后以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率升到 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 45 min.

通过 2-MN 的转化率 X , 2,6-DMN 的选择性 S 和 2,6-/2,7-DMN 的比来评价 SAPO-11 分子筛催化剂的活性.计算公式如下:

$$X_{2\text{-MN}} = \frac{n_0 - n}{n_0} \times 100\%,$$

$$S_{2,6\text{-DMN}} = \frac{n_{2,6\text{-DMN}}}{\sum n_{\text{DMN}}} \times 100\%,$$

其中, n_0, n 分别代表原料和产物中 2-MN 的物质的量, $n_{2,6\text{-DMN}}, \sum n_{\text{DMN}}$ 分别代表产物中 2,6-DMN 和产物中所有 DMN 的物质的量.

2,6-/2,7-DMN 的比为产物中 2,6-DMN 和 2,7-DMN 物质的量之比.

2 结果和讨论

2.1 催化剂表征

图 1 是 SAPO-11 分子筛及负载不同量 Ni 的 SAPO-11 分子筛催化剂的 XRD 谱图.从图 1 可以看出,水热法合成的 SAPO-11 分子筛样品在 $2\theta = 8.1^\circ, 9.6^\circ, 13.2^\circ, 15.8^\circ, 20.3^\circ \sim 23.4^\circ$ 处的特征峰表明所合成的 SAPO-11 具有明显的 AEL 拓扑结构,并且和 SAPO-11 标准 PDF 卡片相符(PDF # 41-0023).硝酸镍溶液浸渍后的 SAPO-11 分子筛,特征峰无明显变化,也没有出现其他杂峰,说明负载金属 Ni 不会破坏分子筛本身的结构也不会生成新的杂相.在 $2\theta = 37^\circ$ 和 43° 没有出现 NiO 的特征峰,可能是因为金属 Ni 颗粒均匀分散在催化剂表面或者 Ni 的负载量太小了.

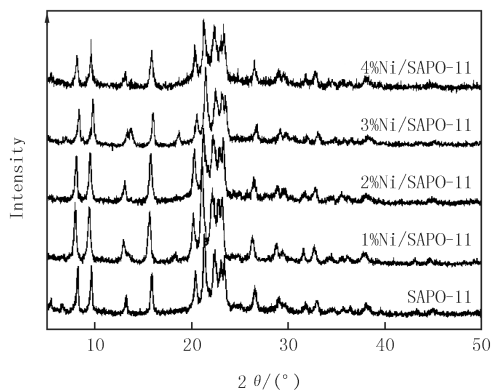


图1 SAPO-11和SAPO-11分子筛的XRD图

Fig.1 XRD patterns of SAPO-11 and Ni/SAPO-11 molecular sieves

图 2 是 APO-11 分子筛和 2%Ni/SAPO-11 分子筛的 SEM 图,SAPO-11 分子筛颗粒大小比较均匀,形状为 $10\ \mu\text{m}$ 左右的球形,改性后的 SAPO-11 分子筛保持原有的形貌,说明浸渍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 后并不会破坏分子筛的形貌。

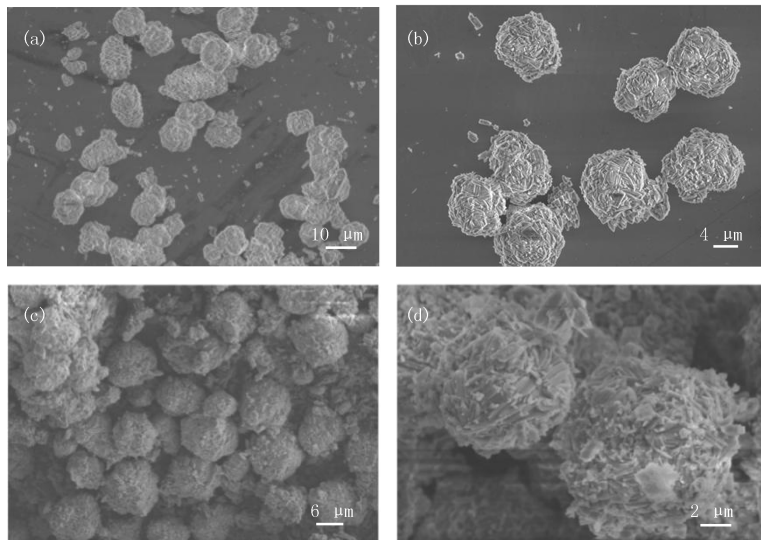


图2 SAPO-11分子筛(a, b)和2%Ni/SAPO-11分子筛(c, d)的SEM图

Fig.2 The SEM images of SAPO-11 molecular sieves(a, b) and 2%Ni/SAPO-11 molecular sieves(c, d)

为了研究 SAPO-11 分子筛改性前后的结构变化,用 N_2 吸附-脱附测定了 SAPO-11 分子筛的孔结构和比表面积.图 3 是改性前后 SAPO-11 分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线图.表 1 是改性前后 SAPO-11 分子筛的孔道结构和比表面积等.根据 IUPAC 气体吸附等温线的分类标准,改性前后的 SAPO-11 分子筛的吸附等温线是典型的第 IV 型,这种曲线类型在较高的相对压力下存在一个明显的回滞环,可能是由于沸石颗粒聚集产生了间隙,说明该分子筛存在介孔结构。

由表 1 可知,随着金属 Ni 负载量的增加,比表面积呈现一个下降的趋势,微孔面积和微孔体积都在减小.这一现象可能有 3 种解释:一是可能由于镍颗粒负载在 SAPO-11 分子筛的表面,堵塞了部分微孔,并且随着负载 Ni 含量的增加,堵塞效应越大,降低幅度更大.二是 SAPO-11 分子筛对水比较敏感,水分子可能会破坏分子筛的骨架结构,一些 Al-O 键可能由于溶剂水的侵蚀而断裂,这些断裂的 Al-O 键堵塞了部分微孔.三是 SAPO-11 分子筛中能量较高的缺陷部位更容易受到溶剂的侵蚀而断裂,从而产生一些固体碎片,碎片会沉积微孔的入口,使得微孔比表面积和体积都减小^[22]。

SAPO-11 分子筛催化剂表面酸性的强度分布和含量对 2-MN 烷基化有显著影响.为了研究 Ni 浸渍改性后对 SAPO-11 分子筛酸强度和酸量的影响,用 NH_3 -TPD 测试了催化剂的酸强度和酸量.酸强度由氨解吸峰值温度确定,酸量由 TPD 曲线下的面积来估计.图 4 为浸渍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 前后 SAPO-11 分子筛催化剂的 NH_3 -TPD 图,由图 4 可知,SAPO-11 分子筛在 $200\ ^\circ\text{C}$ 左右有一个弱酸位点的解析峰,在 $250\ ^\circ\text{C}$ 时有一个肩

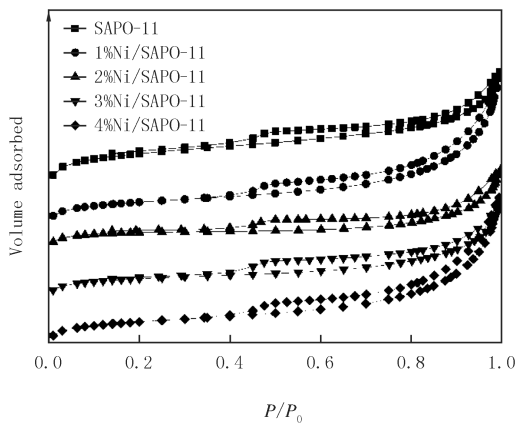


图3 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 浸渍前后 SAPO-11 分子筛的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig.3 N_2 -adsorption-desorption isotherms of SAPO-11 before and after impregnated with $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solution

峰.浸渍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 以后,SAPO-11 分子筛的弱酸的酸量明显减小,且弱酸位点的解析峰随着负载量的增加逐渐向低温区偏移,说明弱酸位点的酸强在逐渐减弱.SAPO-11 分子筛酸量减小的原因可能是因为负载金属后,分子筛表面的一些酸位点被 NiO 覆盖导致^[22-23].

表 1 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 改性前后 SAPO-11 的比表面积和孔体积

Tab. 1 Special surface area and pore volume of SAPO-11 before and after modified with $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solution

Sample	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)			Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	BET ^a	Micropore ^b	External	Total ^c	Micropore ^b
SAPO-11	179	131	48	0.124	0.064
1%Ni/SAPO-11	113	84	29	0.102	0.041
2%Ni/SAPO-11	83	68	15	0.067	0.034
3%Ni/SAPO-11	82	56	26	0.073	0.028
4%Ni/SAPO-11	89	55	34	0.098	0.027

注:^a 由 BET 方程计算出来的比表面积;^b 由 t-Plot 法计算出来的比表面积和比体积;^c 在相对压力 $P/P_0=0.99$ 时的孔体积.

2.2 Ni 改性 SAPO-11 分子筛催化 2-MN 和甲醇烷基化

分别测试了本体和负载量为 1%,2%,3% 和 4% 的 SAPO-11 分子筛的催化活性(图 5).结果表明本体 SAPO-11 分子筛具有最高的初始转化率,反应 1 h 后转化率可达到 41%,随着 Ni 的负载量增加,转化率逐渐降低.由于在 SAPO-11 分子筛催化剂上,甲醇可以发生很多副反应转化为各种烃类,进而又与萘环进行烷基化反应逐渐形成多环芳烃,产生的多环芳烃会堵塞孔道,增大反应物和产物的扩散阻力^[24-25].用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 浸渍改性后的 SAPO-11 分子筛表面无择形性的酸位点被覆盖,酸量降低,尤其是弱酸量降低,抑制了多环芳烃的生成,因此 2-MN 的转化率随着硝酸镍浸渍量的增加而降低.尽管负载金属 Ni 之后活性降低了,但是改性后的催化剂表现出更高的稳定性,失活速率较慢,本体分子筛则快速失活.可能是改性后表面异构化减少,使得积碳量减少,提高了催化剂的稳定性.

除负载 4%Ni 的催化剂外,其余催化剂随着反应时间增加,选择性逐渐升高.4%Ni/SAPO-11 分子筛的选择性随时间增加而降低,可能是因为负载量较大, NiO 颗粒堵塞了部分孔道,随着反应的进行伴有积碳生成从而进一步堵塞孔道,2,6-DMN 扩散阻力加大,导致 DMN 的反应发生在外表面,所以 2,6-DMN 选择性降低.实验结果表明,2%Ni/SAPO-11 分子筛的选择性一直保持最高,反应 7 h 后,选择性能达到 46%,远高于 2,6-DMN 的热力学平衡值 12%.2%Ni/SAPO-11 分子筛催化剂有高选择性可能是如下几种原因:(1)通过负载金属 Ni 到 SAPO-11 分子筛载体上,表面部分无择形性的酸位点被覆盖,表面异构化减少使得选择性上升;(2)在 10 种 DMN 中,2,6-DMN 有相对较小分子动力学直径,随着反应时间增加,反应产生的积碳覆盖在催化剂表面和堵塞在分子筛孔道,使得其较容易从催化剂中扩散,而其他体积较大的 DMN 难以扩散;(3)对 2-MN 来说,6 位碳原子比 7 位碳原子具有更高的电子云密度^[26],根据轨道理论,电子取代反应如芳烃烷基化,具有最高电子密度的碳原子既有最高的活性,所以在没有空间位阻的情况下,更容易生成 2,6-DMN,SAPO-11 分子筛的酸性温和,能够有效抑制 2,6-DMN 进一步异

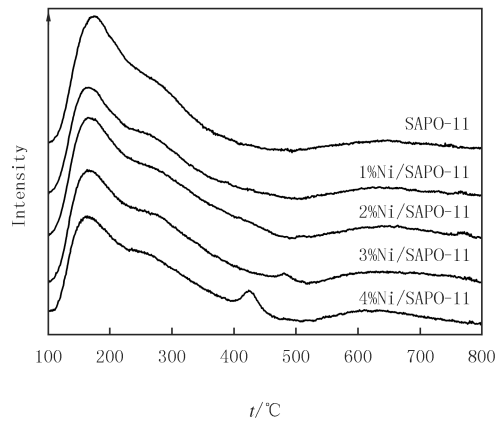


图4 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 浸渍前后 SAPO-11 分子筛的 NH_3 -TPD 曲线
Fig. 4 NH_3 -TPD curves of SAPO-11 before and after impregnated with $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solution

构化。

2,6-/2,7-DMN 的比值是分离这两种异构体难易程度的重要指标,如果该比值小于0.70,那么这两种二甲基萘很难分离,如果比值大于1.40,则较易分离^[9]。所有SAPO-11分子筛催化剂催化后的产物该比值均大于1.40,远远高于该比值的热力学平衡值(1.00)。除4%Ni/SAPO-11分子筛外,其他催化剂的该比值都随着反应时间增加而增加,且都大于本体的2,6-/2,7-DMN比。4%Ni/SAPO-11分子筛反应的前3h,该比值缓慢上升,4h后迅速下降,可能是因为负载量过多导致堵塞分子筛孔道,且随着反应进行伴随积碳生成,进一步堵塞孔道,导致其选择性和2,6-/2,7-DMN比值下降。其中2%Ni/SAPO-11分子筛催化剂的比值,可随反应时间增大到2.04。可能是因为负载Ni以后,异构化减少,2,6-DMN的选择性上升。随着反应的进行,产生了积碳覆盖在表面和堵塞在孔道中,使得酸性中心进一步被覆盖,产生碳正离子的活性降低,更容易进攻具有电子密度更高的6位,导致2,6-/2,7-DMN逐渐增大。

3 结论

SAPO-11分子筛的孔道结构和酸性是影响2-MN和甲醇烷基化的主要因素。可以通过负载金属来调节分子筛的孔道结构和酸性,适中的孔径能够有效从产物中筛分出2,6-DMN,温和的酸性能有效减少异构化,从而提高目标产物的选择性。但是负载金属的比例需要适当,因为2,6-DMN的生成需要一定量的强酸位点参与。改性后的SAPO-11分子筛催化剂转化率比SAPO-11低,但是催化剂稳定性得以提高,失活速率更慢。改性后的分子筛的选择性和2,6-/2,7-DMN比值均有不同程度的升高。其中,2%Ni/SAPO-11在反应7h后,选择性能够达到46%,2,6-/2,7-DMN比值能够达到2.04。

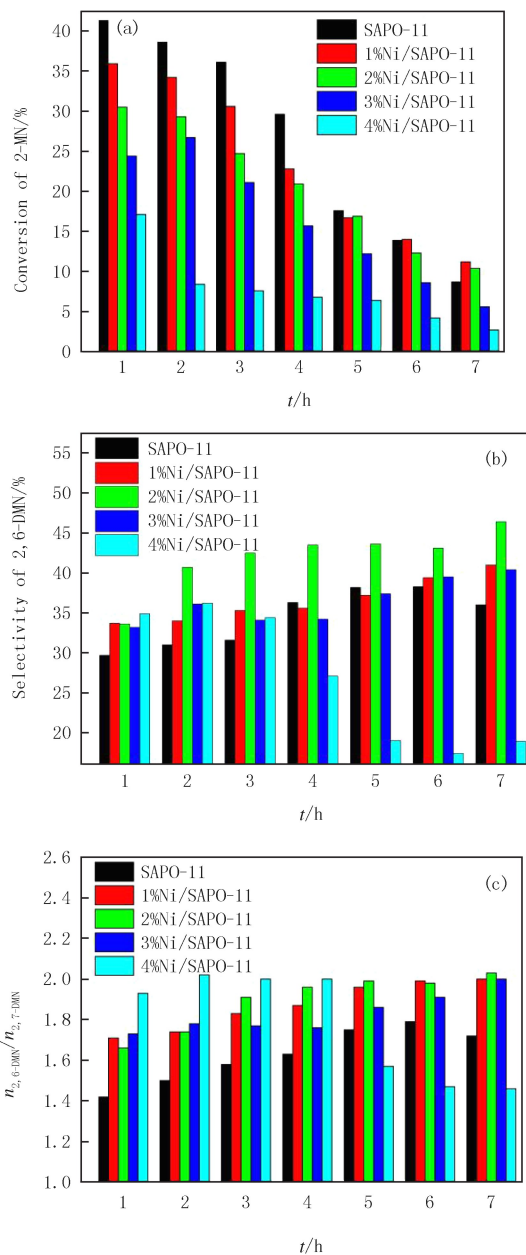


图5 Ni(NO₃)₂改性SAPO-11分子筛对2-MN的转化率(a),2,6-DMN选择性(b)和2,6-/2,7-DMN比(c)的影响

Fig.5 Effect of the modified of SAPO-11 with Ni(NO₃)₂ solution on conversion of 2-MN(a),selectivity of 2,6-DMN(b) and 2,6-/2,7-DMN ratio

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] GÜLEÇ 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, 16(1): 161-172.
- [4] XIE Y L, LIANG Y, ZHOU Q, et al. Transalkylation of C₁₀ aromatics with 2-methylnaphthalene for 2,6-dimethylnaphthalene synthesis over a shape-selective SiO₂-Ni-H-mordenite with nanosheet crystal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(49): 17907-17916.
- [5] NIE X W, JANIK M J, GUO X W, et al. Shape-selective methylation of 2-methylnaphthalene with methanol over H-ZSM-5 zeolite: a computational study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(6): 4071-4082.
- [6] GÜLEÇ F, NIFTALIYEVA A, KARADUMAN A. Selective synthesis of 2,6-triad dimethylnaphthalene isomers by disproportionation of 2-methylnaphthalene over mesoporous MCM-41[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(12): 7205-7218.
- [7] GÜLEÇ F, ÖZEN A, NIFTALIYEVA A, et al. A kinetic study on methylation of naphthalene over Fe/ZSM-5 zeolite catalysts[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(1): 55-67.
- [8] LIU M, WU W, KIKHTYANIN O V, et al. Alkylation of naphthalene with methanol over SAPO-11 molecular sieve synthesized by different crystallization methods[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 181: 132-140.
- [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] ZHANG C, GUO X W, SONG C S, 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.
- [11] QINGNAN S, YUTING Z, CHUN Z. Diethylamine template-directed synthesis of hollow fiber supported SAPO-34 membranes[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(6): 2316-2324.
- [12] SODEIFIAN G, RAJI M, ASGHARI M, et al. Polyurethane-SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(2): 322-334.
- [13] WU Y Q, CHEN Z A, LI B, et al. Highly selective adsorption of CO over N₂ on CuCl-loaded SAPO-34 adsorbent[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 36: 122-128.
- [14] DU Y Y, YAO H L, HU W J, et al. Design of Pt/SAPO-11 bifunctional catalyst with superior metal-acid balance constructed via a novel one-step pre-loading strategy for enhancing n-dodecane hydroisomerization performance[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(17): 5953-5963.
- [15] LIU Y X, ZHENG D J, ZHAO L M, et al. Effect of fluoride ions on the stability of SAPO-11 molecular sieves[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 306: 110461.
- [16] YU G, CHEN X Q, XUE W J, et al. Melting-assisted solvent-free synthesis of SAPO-11 for improving the hydroisomerization performance of n-dodecane[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(4): 622-630.
- [17] HEWER T L R, SOUZA A G F, ROSENO K T C, et al. Influence of acid sites on the hydrodeoxygenation of anisole with metal supported on SBA-15 and SAPO-11[J]. *Renewable Energy*, 2018, 119: 615-624.
- [18] WANG X X, GUO F, WEI X X, et al. The catalytic performance of methylation of naphthalene with methanol over SAPO-11 zeolites synthesized with different Si content[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, 33(7): 2034-2041.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] ZHAO L, GUO X W, LIU M, et al. Methylation of 2-methylnaphthalene with methanol over NH₄F and Pt modified HZSM-5 catalysts[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, 18(5): 742-749.
- [22] 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: 57-64.
- [23] LI J H, GONG Q, LIU Y F, et al. Insight into the formation of CO_x by-products in methanol-to-aromatics reaction over Zn/HZSM-5; significantly affected by the chemical state of surface Zn species[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(19): 4755-4764.
- [24] 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.

- [25] 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 SiO₂-Mo-HBeta catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2019, 378: 144-152.
- [26] BOBUATONG K, PROBST M, LIMTRAKUL J. Structures and energetics of the methylation of 2-methylnaphthalene with methanol over H-BEA zeolite[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(49): 21611-21617.

Shape selective catalysis of Ni modified SAPO-11 molecular sieve for alkylation of 2-methylnaphthalene to 2,6-dimethylnaphthalene

Feng Gang, Wen Zhihui, Zhou Jianlin, Shao Song, Liu Qinghua, Zhang Rongbin

(College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: The SAPO-11 molecular sieve with $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} : n_{\text{DPA}} : n_{\text{P}_2\text{O}_5} : n_{\text{SiO}_2} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 10 : 10 : 0.2 : 43$ was prepared by hydrothermal method, and then the SAPO-11 molecular sieve was modified with Ni, loaded by impregnation method. The samples were examined by XRD, SEM, N₂ adsorption-desorption and NH₃-TPD to characterize physical and chemical properties of SAPO-11 molecular sieve catalyst. Under the conditions of 400 °C, 3.5 MPa, and 2-methylnaphthalene (2-MN) weight hourly space velocity (WHSV) of 0.5 h⁻¹, the alkylation activities of catalysts were investigated. The results show that the 2%Ni/SAPO-11 molecular sieve catalyst has the best selectivity and the 2,6-/2,7-DMN ratio (molar ratio of 2,6-DMN and 2,7-DMN), which can reach 46% and 2.04, respectively. The high activity of SAPO-11 molecular sieve could be attributed to its moderate pore size and mild acidity.

Keywords: 2,6-dimethylnaphthalene; SAPO-11 molecular sieve; alkylation; shape-selective catalysis

[责任编辑 赵晓华 陈留院]

本期专家介绍



刘伍明,中国科学院物理研究所研究员,博士生导师,国家杰出青年科学基金获得者,国家重点基础研究发展计划(973计划)首席科学家.研究方向为原子分子物理、光物理和凝聚态物理的量子多体效应,发展可积模型、量子场论等解析方法和团簇动力学平均场方法等数值方法;研究具有自旋-轨道耦合、非厄米、强关联、无序效应等量子多体系统的基态、激发态、拓扑态的精确解及其奇异性质,例如拓扑超固态、拓扑超流态、拓扑绝缘体、Mott 绝缘态、自旋液体态等新物态及其量子相变、拓扑量子相变等.任 *The International Conference on Low Temperature Physics*, *The International Conference on Atomic Physics*, *The International Symposium on Quantum Fluids and Solids*, *The Asian International Conference on Atomic and Molecular Physics* 国际顾问委员会委员,中国物理学会原子分子专业委员会委员、中国物理学会低温专业委员会委员、中国物理学会凝聚态理论与统计物理专业委员会委员、中国电子学会磁学专业委员会磁学理论委员会主任、全国空间科学及其应用标准化技术委员会空间基础物理委员会委员、中国科学院物理研究所学术委员会委员、中国科学院量子光学重点实验室学术委员会委员、中国科学院量子信息重点实验室学术委员会委员;任 *Scientific Reports*, *Journal of Physics: Communications*, *Frontiers of Physics*, *Journal of Atomic and Molecular Science*, 《原子与分子物理学报》和《中国测试》等期刊编委;发表 SCI 论文 415 篇,SCI 他引数量达 15 500 余次.

孔嘉,杭州电子科技大学教授,博士,浙江省特聘专家,量子传感与超分辨医学成像交叉创新团队负责人.主要研究方向为量子精密测量和量子传感器,包括非线性干涉仪量子噪声分析,原子磁力计量子噪声分析,制备突破现有纪录的宏观原子纠缠态,开创高温原子气室量子效应研究平台等研究内容,研究成果分别发表在 *Physical Review Letters*, *Nature communications* 等顶尖学术期刊.曾作为欧盟玛丽居里学者主持玛丽居里联合基金,现主持和参与国家自然科学基金项目 2 项.



王建成,太原理工大学教授,博士生导师,煤科学与技术教育部重点实验室主任,煤化工研究所所长,山西省学术技术带头人.兼任中国化工学会煤化工专委会委员,中国煤炭学会煤化工专委会委员,山西省化工学会常务理事,《煤炭转化》《太原理工大学学报》等期刊编委, *Tungsten* 和《燃料化学学报》等期刊青年编委.主要从事煤转化污染物治理和环境催化方面研究.主持和完成包括国家基金委区域创新发展联合基金重点项目在内的国家自然科学基金项目 5 项,省部级和企业委托项目 10 余项.以第一作者或通信作者在 *ACS Catal*, *Chem Eng J*, *Ind Eng Chem Res*, *Fuel* 等期刊上发表 SCI 收录的文章 60 余篇.已授权国家发明专利 20 余件.出版专著 1 部.获得山西省自然二等奖 2 项(排名第一 1 项,排名第四 1 项).牵头获得山西省教育成果奖(高等教育)一等奖 1 项.

冯刚,南昌大学教授,博士生导师,2004 年本科毕业于太原理工大学,2011 年博士毕业于中国科学院山西煤炭化学研究所,同年进入中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院工作,2015 年调入南昌大学.主要从事物理化学与工业催化方面的教学与研究工作.承担国家自然科学基金及省部级课题 10 余项,在相关领域国际权威期刊发表学术论文 100 余篇,获发明专利授权 10 余件.曾获 Publons 化学领域 top1% 同行评议奖,江西省自然科学奖一等奖 1 项.

