

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Aysel NİFTALİYEVA^{1*}, Fatih GÜLEÇ¹, Emir H. ŞİMŞEK¹, Mustafa GÜLLÜ², Ali KARADUMAN¹

Cu-Y ve La-Y ZEOLİT KATALİZÖRLERİ ÜZERİNDE 2-METİLNAFTALİNİN METİLASYON KİNETİĞİ

ÖZ

2,6-Dimetilnaftalin (2,6-DMN), yeni bir polimer olan polietilen naftalatın (PEN) monomerlerinden biri 2,6-naftalin dikarboksilik asitin (2,6-NDCA) üretiminde kullanılan önemli bir dimetilnaftalindir. Dimetil naftalinlerin dokuz adet izomeri vardır ve bunların içinde, 2,6-DMN en önemlisidir. Günümüze kadar 2,6-DMN sentezi için değişik özelliklere sahip zeolit katalizörler kullanılmıştır. Bu çalışmada, Cu ve La metalleri ile modifiye edilmiş Y zeolit (CBV720, yüzey alanı=726m²/g\ SiO₂/Al₂O₃=30) katalizörler üzerinde 2 metil naftalinin (2-MN) metilasyonu ile 2,6-DMN sentezinde, deneysel olarak metilasyon reaksiyonu hız ifadesinin bulunması amaçlanmıştır. Metilasyon reaksiyonunda reaktöre mol oranı 1:5:5 olan 2-MN: 1,3,5-trimetilbenzen (mezitilen): metanol karışımı beslenmiştir. Kinetik deneylerinde, 2-MN dönüşümünün, 2,6-DMN oluşumunun, 2,6-DMN/2,7-DMN oranının, farklı sıcaklık, boşluk hızı ve katalizör ile değişimleri bulunmuştur. Metilasyon kinetiğinde, 2-MN ve metanol derişimine bağlı reaksiyon hız ifadesi bulunmuştur. Arrhenius denklemi yardımıyla frekans faktörü (k₀) ve aktivasyon enerjisi (E_A) de hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Y Zeolit, 2,6-DMN, Metilasyon, Zeolit katalizör, PEN.

THE METHYLATION KINETICS OF 2-METHYL NAPHTHALENE OVER Cu AND La MODIFIED Y ZEOLITE

ABSTRACT

2,6-dimethyl naphthalene (2,6-DMN) is an important dimethyl naphthalene (DMN) which is used in the synthesis of a new polymer polyethylene naphthalate's (PEN) monomers 2,6-naphthalene dicarboxylic acid (2,6-NDCA). DMN's are nine isomers and among them 2,6-DMN is the most important one. So far zeolites which have different qualities have been used for 2,6-DMN synthesis. In this work, methylation of 2 methyl naphthalene (2-MN) for synthesis of 2,6-DMN over Cu and La modified Y zeolite (CBV720, surface area=726m²/g\ SiO₂/Al₂O₃=30), as experimental was intended for the finding of rate expression. In methylation reaction molar ratio of 1:5:5 2-MN:1,3,5 trimethyl benzene (mesitylene): methanol was fed into the reactor. For kinetic experiments, the changing of 2-MN conversion, the formation of 2,6-DMN and 2,6-DMN / 2,7-DMN ratio with different temperature, space velocity and catalyst were researched. For methylation kinetic, the rate expression depending on the 2-MN and methanol concentration was determined. Arrhenius equation was used for calculation of frequency factor (k₀) and activation energy (E_A).

Keywords: Y Zeolite, 2,6-DMN, Methylation, Zeolite catalyst, PEN.

¹ Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100, Ankara/TÜRKİYE
E-posta: niftaliyeva@ankara.edu.tr

² Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100, Ankara/TÜRKİYE
E-posta: karaduman@ankara.edu.tr

Geliş: 30 Eylül 2014 **Düzeltilme:** 23 Aralık 2014 **Kabul:** 24 Aralık 2014

1. GİRİŞ

2-Metil naftalinin (2-MN) önemi yeni bir polimer olan Polietilen naftalatın (PEN) üretiminde kullanılan 2,6-Dimetil naftalinden (2,6-DMN) kaynaklanmaktadır (Park 2002; Zhao 2010). 2,6-DMN sentezi üzerine literatürde bir çok çalışma bulunmaktadır (Liang 2008; Park 2005; Yuan 2008; Lin 2006; Chen 2007). PEN üretiminde karşılaşılan en önemli sorun, 2,6-DMN ile birlikte diğer dokuz izomerinin de oluşmasıdır. Özellikle 2,7-DMN ile özellikleri çok yakın olduğundan üretimde bu iki izomerin oranı önem arz etmektedir (Zhangh 2010; Pu 1996; Zhao 2010). Park vd. MCM-22 zeoliti üzerindeki 2,6-DMN dönüşümünü %8,4, 2,6-DMN/2,7-DMN oranının ise 1,4 olarak bulmuşlardır (Park 2005).

Bu çalışmada, pellet haline getirilmiş olan Y-Zeolit (CBV720) ve metal (Cu, La) emdirilmiş Y-Zeolit katalizörleri kullanılarak, 2-MN metanol ile metilasyon kinetiği, kütlece %2,6-DMN oluşumu, 2,6-DMN/2,7-DMN oranı, kütlece %2-MN dönüşümü incelenmiştir.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

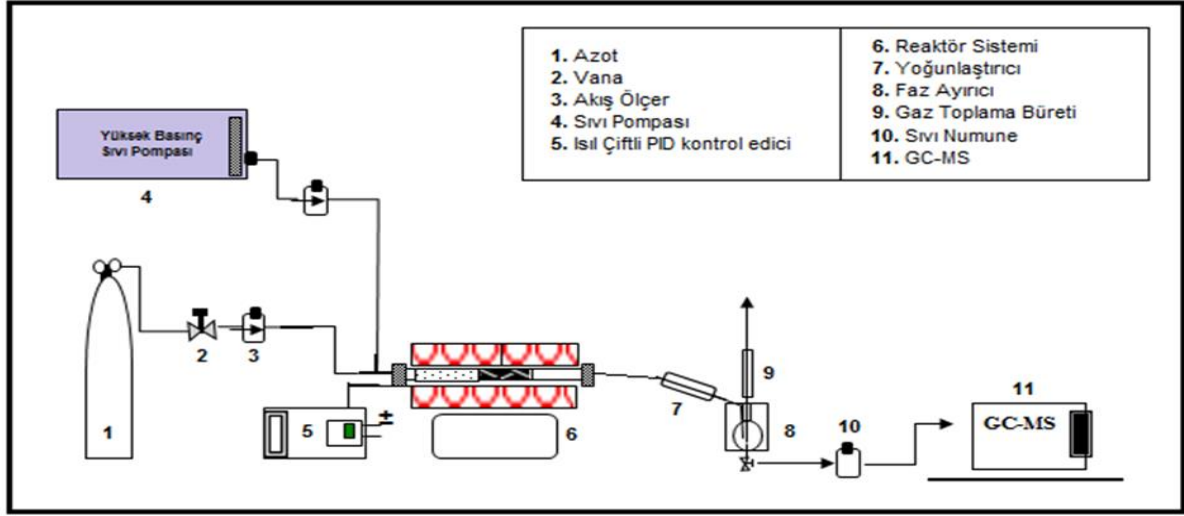
Deneyel çalışmalarda, katalizör olarak Zeolyst (ABD) firmasından temin edilen Y zeolit katalizörleri Cu ve La metalleri ile modifiye edilerek kullanılmıştır.

Katalizörlerin Hazırlanması

Kütlece 5:1 oranında Y zeolit ve γ -Al₂O₃ içeren katalizör pelletlerine metal emdirme yöntemiyle modifiye edilmiştir. İlk aşamada belirlenen miktarlarda (kütlece %10 oranında) FLUKA (LaN₃O₉.6H₂O %99,0) ve SIGMA-ALDRICH (CuN₂O₆.3H₂O % 98,0) firmalarından temin edilmiş metallerin nitrat tuzları saf suda çözülmüştür. Daha sonra zeolit katalizörün üzerine eklenmiş ve 24 saat süreyle emdirmeye bırakılmıştır. 24 saat sonunda 4 saat süreyle 120 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuş ve kurutma sonrasında 823 K 'de kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonunda kütlece %10 oranına La içeren Y zeolit (La-Y zeolit), kütlece %10 oranında Cu içeren Y zeolit (Cu-Y zeolit) ve metal emdirilmemiş Y zeolit sentezlenmiştir.

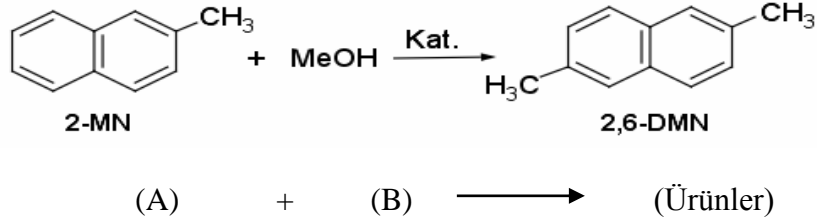
Katalizör Testleri

Kinetik deneylerde Şekil 1'de verilen deney sistemi kullanılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi reaktör sürekli çalıştırılmakta ve besleme bir yüksek basınç sıvı pompası ile molar bileşimi 1:5:5 olan 2-MN:Mezitilen:Metanol olacak şekilde verilmektedir. Deneyler, 2 cm³ katalizör ile 2 farklı sıcaklık (400-450°C) ve 6 farklı boşluk hızında (WHSV: 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5 h⁻¹) gerçekleştirilmiş ve elde edilen sıvı ürünler GC-MS'de (gaz kromatogram) analizlenmiştir Katalizör reaktörün ortasında izoterm bir bölgeye yerleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörler deneyden önce belli bir süre azot ortamında aktivasyona tabi tutulmuştur. Reaktör çıkışındaki ürünler, ceket kısmında etil glikol kullanılan bir yoğuşturucuda yoğunlaştırılmıştır. Yoğuşturucuda toplanan sıvı ürünler 60 metre uzunluğunda ZB-1MS kapiler kolon bulunan ThermoFinnigan markalı GC-MS cihazında analiz edilmiştir.



Şekil 1. Deney sistemi

2-MN'inin Metanol ile metilasyon reaksiyonu aşağıda verilmiştir. Bu reaksiyonun kinetik incelemesinde 2-MN ve metanolün dönüşümü esas alınmıştır. (2-MN: A, Metanol: B)



Dolgu yatak reaktör için hız ifadesi bir hacim elemanı üzerinden aşağıda verildiği şekilde türetilmiştir.

$$F_A|_w - F_A|_{w+\Delta w} \pm r_A' * \Delta w = 0 \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
 F_A &= Q * C_A \\
 W &= \rho_{kat} * V_{kat} \\
 r_A' &= - \frac{Q}{\rho_{kat}} \frac{\Delta C_A}{\Delta V_k} \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$r_A' = \frac{Q}{\rho_{kat}} \frac{C_{A0} - C_A}{V_k} \quad (3)$$

$$r_A' = \frac{\tau_{(WHSV)}}{\rho_{kat.}} * (C_{A0} - C_A) \quad (4)$$

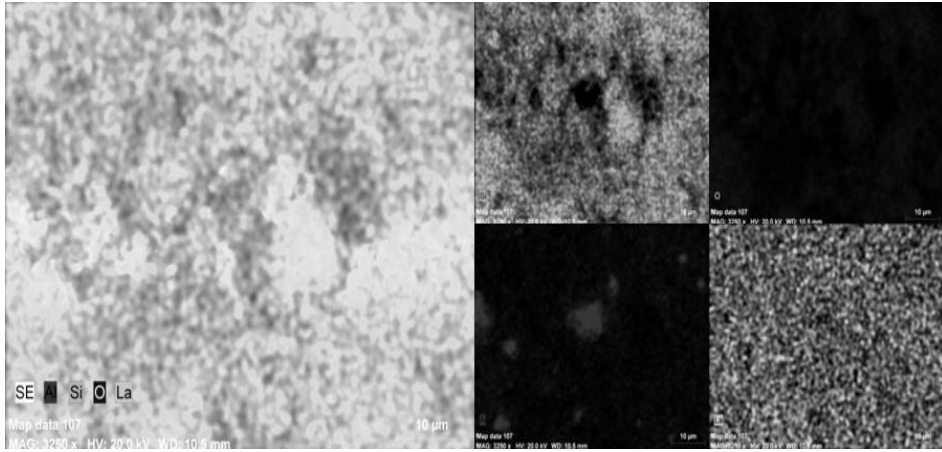
Burada; $F_A|_w$; diferansiyel hacme giren A'nın molar akış hızı, $F_A|_{w+\Delta w}$; diferansiyel hacim elemanından çıkan A'nın molar akış hızı, r_A ; A'nın reaksiyon hızı, Δw ; diferansiyel hacim elemanı, Q ; beslemenin hacimsel akış hızı, C_{A0} ; A maddesinin diferansiyel hacim elemanına giriş derişimi, C_A ; A maddesinin diferansiyel hacim elemanından çıkış derişimi, ρ_{kat} ; katalizör yoğunluğu, V_{kat} ; katalizör hacmi, W ; katalizör kütlesi, $\tau_{(WHSV)}$; boşlu hızı olarak tanımlanmıştır.

Türetilen 4 numaralı eşitlik sayesinde reaksiyon hızlarının bulunabilmesi için belirlenen bir boşluk hızında diferansiyel hacme giren ve çıkan derişim değerleri bilinmelidir. Reaksiyon hız denkleminin bulunabilmesi için derişim ve reaksiyon hızları birbirleri ile ilişkilendirilmelidir.

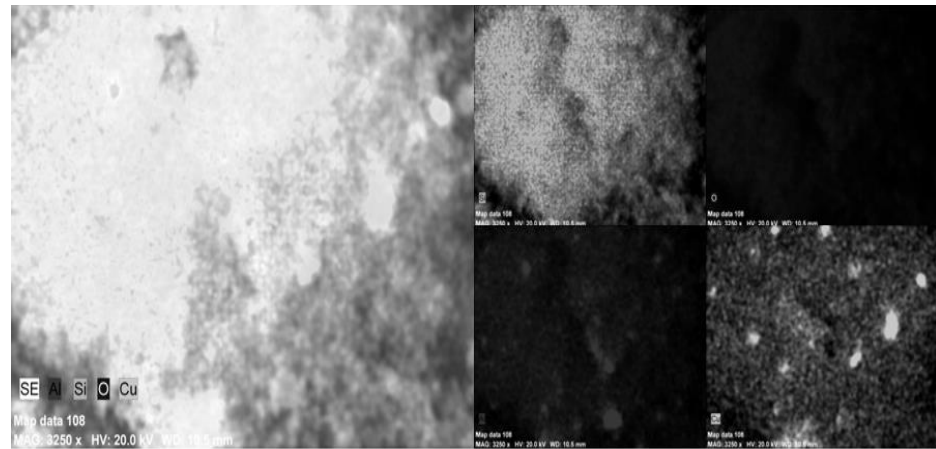
3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Katalizörlerin Karakterizasyonu

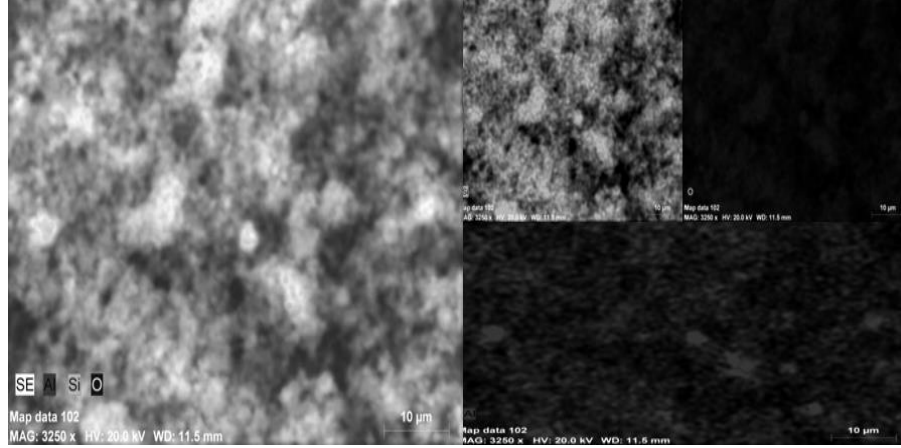
Hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojisini ve yüklenen metallerin dağılımını gözlemek için katalizörlere SEM (Taramalı Elektron Mikroskopi) analizleri yapılmıştır. Şekil 2a, 2b ve 2c 'de hazırlanan katalizörlerin SEM analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 2a. %10 La yüklenmiş Y zeolit katalizörlerinin SEM analiz sonuçları



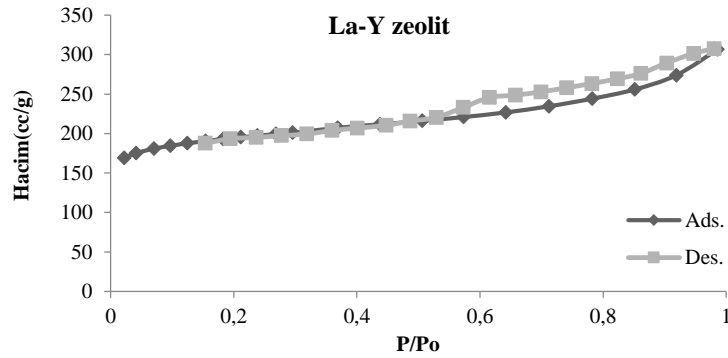
Şekil 2b. %10 Cu yüklenmiş Y zeolit katalizörlerinin SEM analiz sonuçları



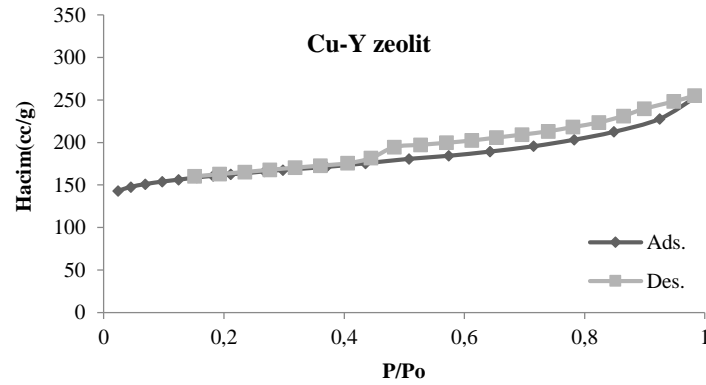
Şekil 2c. Y zeolit katalizörlerinin SEM analiz sonuçları

Çekilen SEM analiz sonuçları incelendiğinde, La ve Cu metallerinin Y zeolit katalizörü üzerinde homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Y zeolit katalizörünün yüzey morfolojisinin süngerimsi olduğu ve metal yükleme sonucunda bu yapının değişmediği görülmektedir. Katalizörlerin yüzey alanların ve gözenekliliklerinin belirlenebilmesi için katalizörlere azot adsorpsiyon testi yapılmıştır.

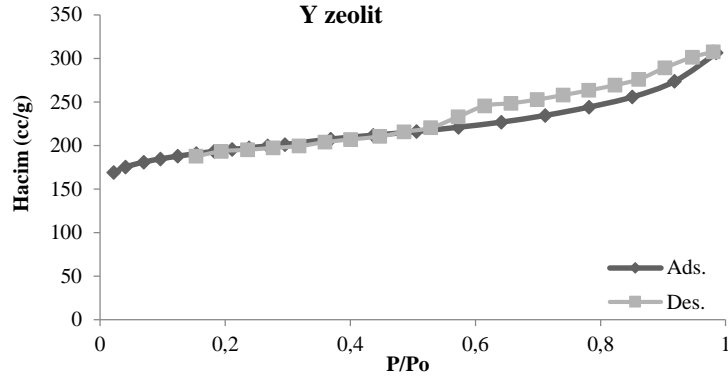
Sentezlenen katalizörlere yapılan azot sorpsiyon testi sonuçları ile çizilen sorpsiyon grafikleri Şekil 3a, 3b ve 3c 'de verilmiştir.



Şekil 3a. %10-La yüklü Yzeolit katalizörünün sorpsiyon grafiği



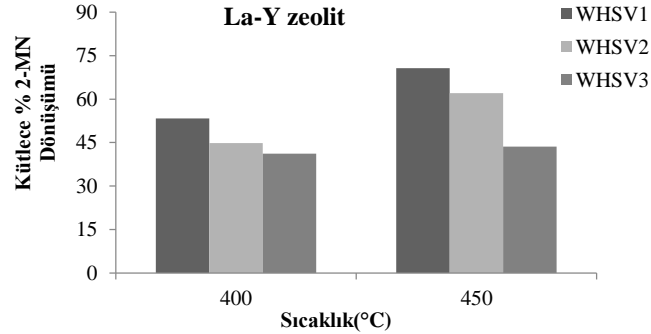
Şekil 3b. %10-Cu yüklü Yzeolit katalizörünün sorpsiyon grafiği



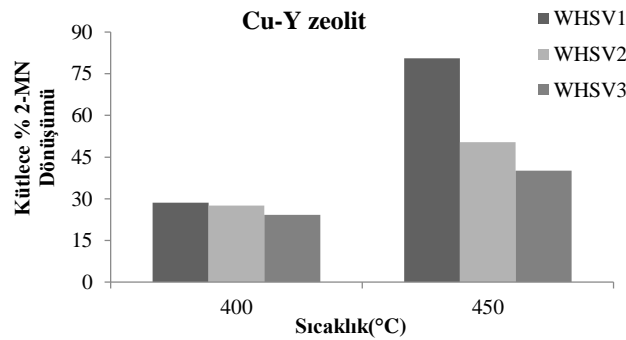
Şekil 3c. Y zeolit katalizörünün sorpsiyon grafiği

Yapılan analiz sonucunda BET metoduna (The Brunauer, Emmett and Teller Model) göre yüzey alanları ve BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metoduna göre gözenek dağılımları hesaplanmıştır. Y zeolit, La-Y zeolit ve Cu-Y zeolit katalizörleri için BET yüzey alanları sırasıyla 726 m²/g, 517,8 m²/g ve 517,6 m²/g bulunmuştur. Şekiller incelendiğinde sorpsiyon grafiklerinin TİP IV adsorpsiyon izotermine uyduğundan, hazırlanan katalizörlerin mezogözenekli yapılarının bozulmadığı söylenebilir.

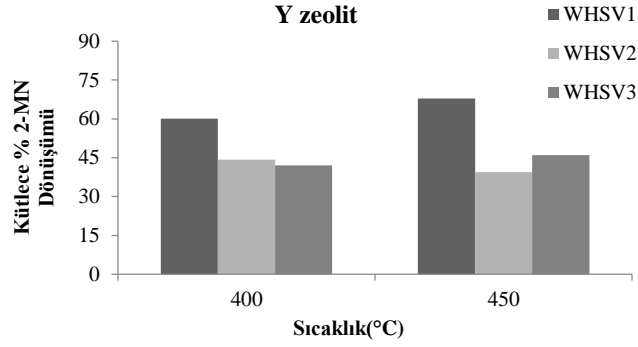
2-MN'in metilasyonunun gerçekleştirildiği çalışmada reaksiyon sonunda oluşan ürünler ceket kısmında etilen glikol kullanılan bir yoğunlaştırıcıda yoğunlaştırıldıktan sonra sıvı ürünler GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Çalışmamızda metilasyon reaksiyonları sonucunda katalizörler üzerinde ulaşılan kütlece %2-MN dönüşümleri, 2,6-DMN/2,7-DMN oranları ve kütlece %2,6-DMN oluşumu araştırılmıştır. Kütlece %2-MN dönüşümleri için Şekil 4, 5 ve 6 çizilmiştir.



Şekil 4. %10La-Yzeolit katalizörü için kütlece %2-MN dönüşümü



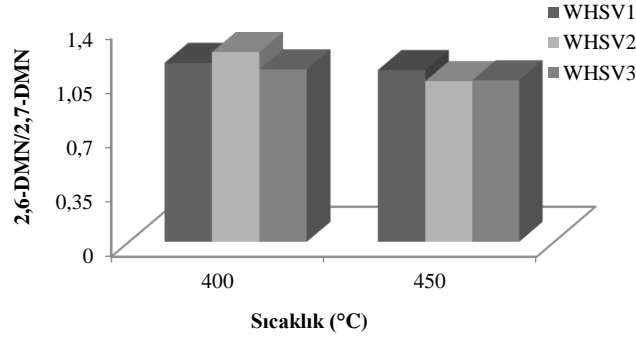
Şekil 5. %10Cu-Yzeolit katalizörü için kütlece %2-MN dönüşümü



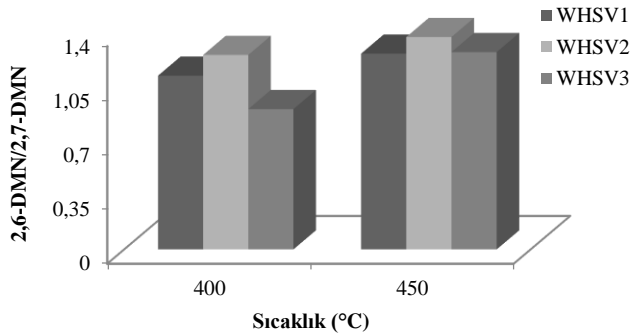
Şekil 6. Y zeolit katalizörü için kütlece %2-MN dönüşümü

Şekiller incelendiğinde, kullanılan katalizörler için akış hızının artmasıyla kütlece % 2-MN dönüşüm oranının azaldığı, sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmektedir. Tüm katalizörler için en yüksek 2-MN dönüşüm oranının 450°C 'de boşluk hızının 1h⁻¹ olduğu koşullarda gerçekleştiği, La-Y zeolit için bu değerin %70, Cu-Y zeolit için %80 ve Y zeolit için %67 olduğu şekillerde gözlenmektedir..

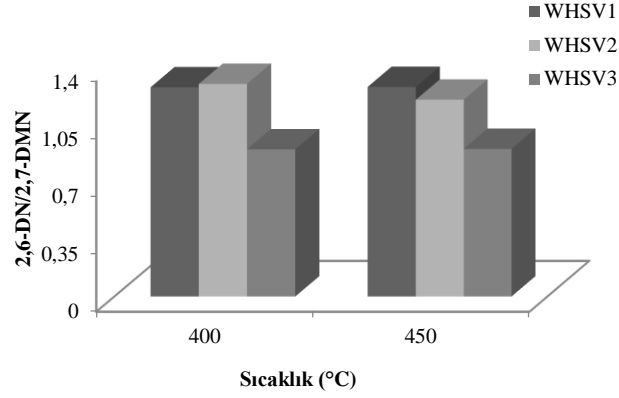
Çalışmalar sonucunda incelenen 2,6-DMN/2,7-DMN oranları Y zeolit ve metal modifiyeli Y zeolit katalizörler için şekil 7, 8 ve 9'da verilmiştir.



Şekil 7. La-Yzeolit için farklı akış hızlarında sıcaklığa karşı 2,6-DMN/2,7-DMN oranları



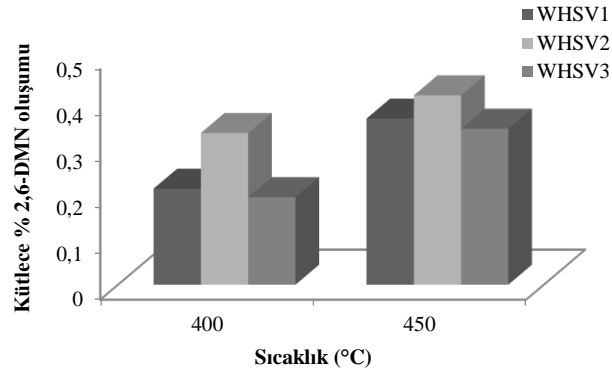
Şekil 8. Cu-Yzeolit için farklı akış hızlarında sıcaklığa karşı 2,6-DMN/2,7-DMN oranları



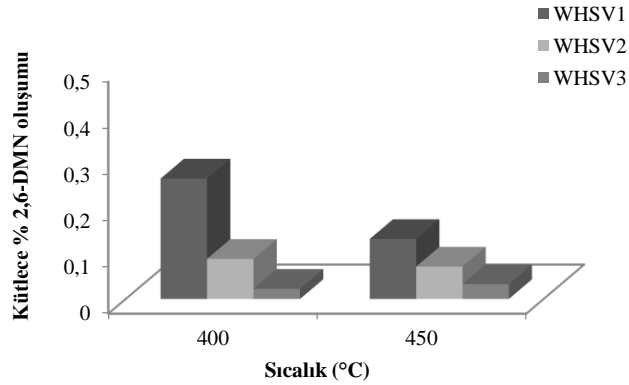
Şekil 9. Y zeolit için farklı akış hızlarında sıcaklığa karşı 2,6-DMN/2,7-DMN oranları

Şekil 7, 8 ve 9 incelendiğinde, kullanılan katalizörler için 2,6-DMN/2,7-DMN oranının tüm sıcaklık ve tüm akış hızlarında 1,0 değerinden yüksek olduğu görülmektedir. La-Y zeolit katalizörü için en yüksek 2,6-DMN/2,7-DMN oranı 1,22, Cu-Y zeolit için 1,36, Y zeolit için 1,19'dır.

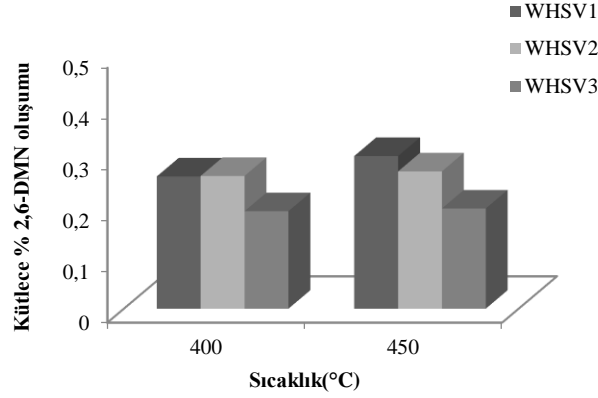
Yapılan çalışmalar sonucunda ürünler içerisinde bulunan 2,6-DMN'lerin kütlece yüzde oluşumları Şekil 10, 11 ve 12 de verilmiştir.



Şekil 10. La-Y zeolit için farklı akış hızlarında sıcaklığa karşı kütlece %2,6-DMN oluşumu



Şekil 11. %10Cu-Yzeolit için farklı akış hızlarında sıcaklığa karşı kütlece 2,6-DMN oluşumu



Şekil 12. Zeolit için farklı akış hızlarında sıcaklığa karşı kütlece 2,6-DMN oluşumu

Şekil 10, 11 ve 12 incelendiğinde, kullanılan katalizörlerde 2,6-DMN oluşumunun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. La-Y zeolit katalizörü için en yüksek 2,6-DMN oluşum yüzdesi 0,41, Cu-Y zeolit için 0,26 ve Y zeolit için 0,30 dur. Şekillerden yola çıkarak, Y zeolit ve La modifiye edilmiş Y zeolit katalizörleri için sıcaklığın 400°C'ten 450°C'ye çıkarılması ile 2,6-DMN yüzde oluşumunun arttığı, Cu modifiye edilmiş Y zeolit katalizörü için ise azaldığı görülmüştür.

La metali modifiye edilmiş Y zeolit katalizörü kullanıldığında, sıcaklığın 400°C'den 450°C'ye çıkarılması ile 2,6-DMN oluşumunun 1,18 kat artımla en yüksek artış görülmüştür.

Kinetik Çalışma

La ve Cu metalleri yüklenmiş Y zeolit ile metal yüklenmemiş Y zeolit katalizörleri üzerinde 2-MN'in metilasyonu sonucunda elde edilen sıvı ürünler GC-MS cihazında analiz edilip reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin tanımlanması yapılmıştır. 2,6-DMN oluşumunun en yüksek La metali modifiye edilmiş Y zeolitte görüldüğü için kinetik çalışma bu katalizör üzerine hesaplanmıştır. La metali yüklü Y zeolit katalizörü için kütlece % dağılımlar Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Oluşan ürünlerin tanımlanması ve kütlece % değerleri
(T=450°C, WHSV=1h⁻¹, La-Yzeolit)

Kalma Süresi (KS)	Madde	Kütlece %
7,53	Metanol	1,030
10,39	Mezitilen	71,40
29,65	2-MN	14,52
30,63	1-MN	2,720
37,52	2,6-DMN	0,840
37,67	2,7-DMN	0,690
38,52	1,3-DMN	2,010
39,64	1,4-DMN	0,456
40,49	1,6-DMN	0,543
40,94	1,2-DMN	0,278
43,48	2,3-DMN	0,014
43,74	1,8-DMN	0,001
>43,74	TMN, bilinmeyen	5,500
	Toplam	100

Çizelge 1’de verilen ürünler arasından 2-MN’in kütlece % dağılımından yararlanılarak hesaplanan 2-MN ve metanol derişimleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Belirtilen deney koşulları için 2-MN dönüşümü (A: 2-MN, B: Metanol)

WHSV(h ⁻¹)	Sıcaklık(°C)					
			400		450	
	C _{A0} (M)	C _{B0} (M)	C _A (M)	C _B (M)	C _A (M)	C _B (M)
1,0	0,961	4,805	0,3447	0,052	0,2438	0,029
1,5	0,961	4,805	0,3554	0,056	0,3554	0,032
2,0	0,961	4,805	0,4359	0,045	0,3728	0,042
2,5	0,961	4,805	0,4582	0,068	0,4367	0,047
3,0	0,961	4,805	0,5015	0,072	0,4700	0,054
3,5	0,961	4,805	0,5567	0,083	0,5001	0,061

Eşitlik 4 yardımıyla 400° C ve 450° C de gerçekleştirilmiş reaksiyonlar için reaksiyon hız değerleri bulunmuştur. Bulunan hız değerleri Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 3. Belirtilen deney koşulları için reaksiyon hızları

WHSV(h ⁻¹)	r' _{2-MN} [mol 2-MN/(h.gcat)]	
	400°C	450°C
	1,0	0,0203
1,5	0,0302	0,0382
2,0	0,0351	0,0480
2,5	0,0417	0,0502
3,0	0,0435	0,0588
3,5	0,0469	0,0608

Genellikle gaz-katı katalitik tepkimeler için Langmuir–Hinshelwood kinetik modeli kullanılarak reaksiyon hız ifadesi bulunsada daha kullanışlı olacağı düşünülerek genel bir reaksiyon hız ifadesi önerilmiştir. Reaksiyon denklemi göz önüne alınarak kabul edilen hız ifadesi;

$$r'_A = k * C_A^m C_B^n$$

şeklindedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda % 10 oranında La yüklü Y zeolit katalizörü için kinetik çalışma gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon hız değerleri, 2-MN ve metanol derişimlerinden yola çıkarak denklem sabitleri (m,n) ve reaksiyon hız sabiti (k) değerleri bulunmuştur. Farklı sıcaklıklar için bulunan değerler Arrhenius denkleminde yazılarak aktivasyon enerjisi (E_a) ve frekans faktörü (k₀) değeri hesaplanmıştır. Kriteri sağlayan en küçük kareler yöntemi ile bulunan katsayılar Çizelge 4’de verilmiştir.

Çizelge 4. Reaksiyon hız denklem sabitleri ve Aktivasyon enerjisi değerleri

Denklem Sabitleri	Değerler
Hız Sabiti (k, L/gcat*h)	0,1159
R ²	0,8734
n	0,0373
m	1,3023
Aktivasyon Enerjisi (Ea, kJ/mol)	36,489
Frekans Faktörü (k ₀ , L/gcat*h)	78,752

DEĞERLENDİRME

Kullanılan katalizörlerin BET yüzey alanları hesaplanmış Y zeolit katalizörüne metal emdirilmesi sonucunda yüzey alanlarının düştüğü gözlemlenmiştir. SEM analiz sonuçlarından metal emdirme işleminin başarılı ve istenilen oranda olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada, metal yüklü ve metal yüklenmemiş Y zeolit katalizörleri üzerinden akış hızının artmasıyla kütlece % 2-MN dönüşüm oranının azaldığı, sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmektedir. En yüksek 2-MN dönüşüm oranı kütlece %80 oranında Cu yüklü Y zeolit katalizöründedir. 2,6-DMN oluşumu açısından en yüksek değer La yüklü Y zeolitte %0,41 olarak bulunmuştur. En yüksek dönüşümün Cu metali yüklü MCM41 zeolitte bulunmasına rağmen en yüksek 2,6-DMN oluşumunun La metali modifiye edilmiş MCM41katalizöründe bulunmasının nedeni 2-MN'in diğer DMN ve TMN'lere dönüşmesi olarak düşünülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda % 10 oranında La yüklü Y zeolit katalizörü için kinetik çalışma gerçekleştirilmiş yapılan çalışmalar sonucunda belirtilen deneysel koşulları için en uygun hız ifadesi aşağıdaki şekilde bulunmuştur;

$$r_A = 78,752 * e^{-\frac{4388,8}{T}} * C_{2-MN}^{1,3} * C_{MeOH}^{0,03}$$

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK 112M297 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. TÜBİTAK'a desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Chen, Z., Xin Wen, G., Ya Nan W., Xiang Sheng, W. and Chun Shan, S., (2007). Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol to 2,6-Dimethylnaphthalene Over HZSM-5 Modified by NH₄F and SrO, *Chinese Chemical Letters*, 18, 1281-1284.
- Liang, Z., Xinmen, G., Min, L., Xiangsheng, W. and Chunshan, S., (2010). Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol over NH₄F and Pt Modified HZSM-5 Catalysts, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18(5), 742-749.
- Lin, L., Fang, Y. and Hu, H., (2006). Selective Synthesis of 2,6-Dimethylnaphthalene by Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol on Zr/(Al)ZSM-5, *Catalysis Communications*, 7, 255-259.
- Park, J. N., Wang, J., Hong, S. I. and Lee, C.M. and (2005). Effect of Dealumination of Zeolite Catalysts on Methylation of 2-Methylnaphthalene in a High-pressure Fixed-bed Flow Reactor, *Applied Catalysis A: General*, 292, 68-75.

- Park J. N., Wang J., Lee C.W. and Park S. E., (2002). Methylation of Naphthalene with methanol over Beta, Mordenite, ZSM-12 and MCM-22 zeolite Catalysts, *Bulletin Korean of Chemical Society*, Vol.23, No.7.
- Pu, S. B. and Inui, T., (1996). Synthesis of 2,6-Methylnaphthalene by Methylation of Methylnaphthalene on Medium and Large-pore Zeolite Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 146, 305-316.
- Yuan, B., Li, Z., Liu, Y. and Zhang, S., (2008). liquid Phase Acylation of 2-Methylnaphthalene Catalyzed by H- beta Zeolite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 280, 210-218.
- Zhang, C., Guo, X., Song, C., Zhao, S. and Wang, X., (2010). Effects of Steam and TEOS Modification on HZSM-5 Zeolite for 2,6-Dimethylnaphthalene Synthesis by Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol, *Catalysis Today*, 149, 196-201.
- Zhao, L., Wang, H., Lui, M., Guo, X., Wang, X., Song, C. and Lui, H., (2008). Shape-selective Methylation of 2-Methylnaphthalene with Methanol over Hydrothermal Treated HZSM-5 Zeolite Catalysts, *Chemical Engineering Science*, 63, 5298-5303.