

文章编号: 1001-3555(2019)06-0570-08

ZSM-5 分子筛催化苯与甲醇烷基化反应研究进展

李贵贤*, 张永福, 董 鹏*, 郭泳圻
(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 我们综述了近年来苯和甲醇烷基化反应研究取得的进展. 重点从 ZSM-5 催化剂的 Si/Al、晶粒尺寸、改性等方面介绍了苯和甲醇烷基化催化剂的研究进展, 总结并展望了苯和甲醇烷基化反应的研究方向, 为 ZSM-5 分子筛催化剂的改性和苯-甲醇烷基化反应工艺创新提供参考.

关键词: 苯; 甲醇; 烷基化; ZSM-5

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A

甲苯和二甲苯是石油化工工业中重要的原料^[1-2]. 在传统工业中, 甲苯和二甲苯主要是通过石脑油的催化重整获得的; 目前, 二甲苯异构化和甲苯歧化等工艺是获得二甲苯的主要途径^[3]. 相比苯和甲醇烷基化反应生产甲苯和二甲苯, 前述途径都被资源和(或)生产成本所限制. 加之我国目前苯和甲醇产能相对过剩的现状^[4], 发展苯和甲醇烷基化反应生产较高附加值的甲苯和二甲苯是一条重要的途径.

苯与甲醇烷基化反应为酸催化反应, 反应体系复杂, 主要竞争副反应是甲醇自反应^[5], MTO 反应生成的烯烃(乙烯和丙烯)易与苯及其主产物发生反应生成乙苯及相应烷基芳烃^[6-7], 特别指出的是乙苯与二甲苯异构体分离难度大、成本高或是钳制苯和甲醇烷基化反应工业应用的难点之一. 苯和甲醇烷基化反应体系中除了积碳反应外, 其余都为放热反应^[8]. 4 个主反应放热量相近, 在 350~500 °C 范围内可自发进行, 生成乙苯、三甲苯和四甲苯等主要副产物的反应均在此温度范围内可自发进行, 反应程度高, 都可视为不可逆反应; 副产丙苯和甲基乙苯异构体的副反应在较高温度(大于 427 °C)下 $\ln K_p < 0$ 、 $\Delta G > 0$, 即表明高温不利于此类副反应的发生^[9-10]. 王莉等^[11]的研究结果表明烷基化反应温度越高, 甲醇自反应趋于热力学平衡的程度越高, 主反应则与之相反, 且对二甲苯的热力学平衡分布受温度影响很小, 同样说明了烷基化反应宜在

较低温度下进行. 因此, 选择最佳的反应温度是提高烷基化反应选择性和抑制副反应的一条合理途径.

对于苯和甲醇烷基化反应, 研究重点在于高效催化剂的设计及制备; 通过采用软件模拟计算苯和甲醇烷基化反应的动力学和催化机理, 以指导苯和甲醇烷基化反应生产甲苯和二甲苯的工艺开发与应用. 在资源合理利用、产品升级等方面具有深远意义.

1 苯与甲醇烷基化反应的动力学

近年来, 研究者们对烷基化反应动力学做了大量工作, 为后续苯与甲醇烷基化机理研究及工艺的开发与放大奠定了基础. 动力学研究的方法大同小异, 实验设计和后期实验数据的处理是关键步骤, 动力学模型需要建立在动力学实验数据的基础上, 为了数据的准确性和代表性, 前期需要考察各因素对烷基化反应的影响程度, 以确定实验设计中各因素的变化范围. 为了削弱外扩散及副反应的影响, 可简化动力学分析, 苯和甲醇烷基化反应动力学研究一般要在较高的空速下进行. 徐亚荣等^[12], 尤其是 Mynsbrugge 等^[13]对苯和甲醇烷基化反应动力学做了详细地研究, 建立了幂指数型的动力学模型, 得出了基本一致的结论: 苯和甲醇烷基化反应对苯是一级反应, 对甲醇是零级反应, 即苯和甲醇烷基化反应的经验速率方程可以写成:

$$r = k p_{C_6H_6}^1 p_{CH_3OH}^0 \quad (1)$$

写成 Arrhenius 方程的形式:

收稿日期: 2019-10-15; 修回日期: 2019-11-10.

基金项目: 甘肃省科技支撑项目(No.2016GS09293)(The Science and Technology Support Project of Gansu Province (No.2016GS09293)).

作者简介: 李贵贤(1966-), 男, 博导, 教授(Li Gui-xian(1966-), man, PhD Supervisor, Professor).

* 通讯联系人, E-mail: lgxwyf@163.com. Tel.: +86 931 2975355; E-mail: dongpeng06190318@126.com, 18109313082.

$$r = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) P_{C_6H_6} \quad (2)$$

或者

$$\ln r = -\frac{E_a}{RT} + \ln(k_0 P_{C_6H_6}) \quad (3)$$

将动力学实验数据通过 $\ln r$ 对 $1/T$ 作图, 并且拟合直线方程可得活化能 E_a 与指前因子 k_0 . 造成此反应级数的原因可能是固体酸催化剂的活性位点被甲醇完全吸附覆盖, 而苯在此时几乎不会被吸附^[13]. 这与 Svelle 和 Bjørgen 得出苯的亲质子能力不及甲醇的结果有一定的一致性^[14]. 值得一提的是可以通过线性外推的方法获得当接触时间为零时反应物转化速率, 以此来最大程度上消除副反应的影响.

为了对苯和甲醇烷基化动力学进一步深入研究, 可参考甲苯和甲醇烷基化反应动力学研究成果. Al-Khattaf 等^[15-17] 在不同催化剂上研究了甲苯和甲醇的动力学, 其动力学方程中考虑了扩散效率

因子和催化剂失活函数, 提高了动力学研究的准确性. 另外, 为了减小指前因子和活化能之间的相关性, 将动力学常数 k 写成:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (4)$$

其中 T_0 是温度的算术平均值. 对于烷基化反应, 除了幂指数型的动力学模型, LHHW^[18-19] 模型也是比较常见的一种模型, 一般而言后者的精度要高于前者.

2 苯与甲醇烷基化反应的反应机理

国内外研究者对苯和甲醇在固体酸催化剂上的烷基化反应机理做了广泛的理论和实验研究, 仍然对此未有统一的认识, 但是普遍认同且存在争议的是两种截然不同的反应机理, 即分步机理和协同机理^[20], 如图 1 所示^[21]. 分步机理认为甲醇首先通过物理吸附(氢键)连接在固体酸催化剂的 B 酸位点

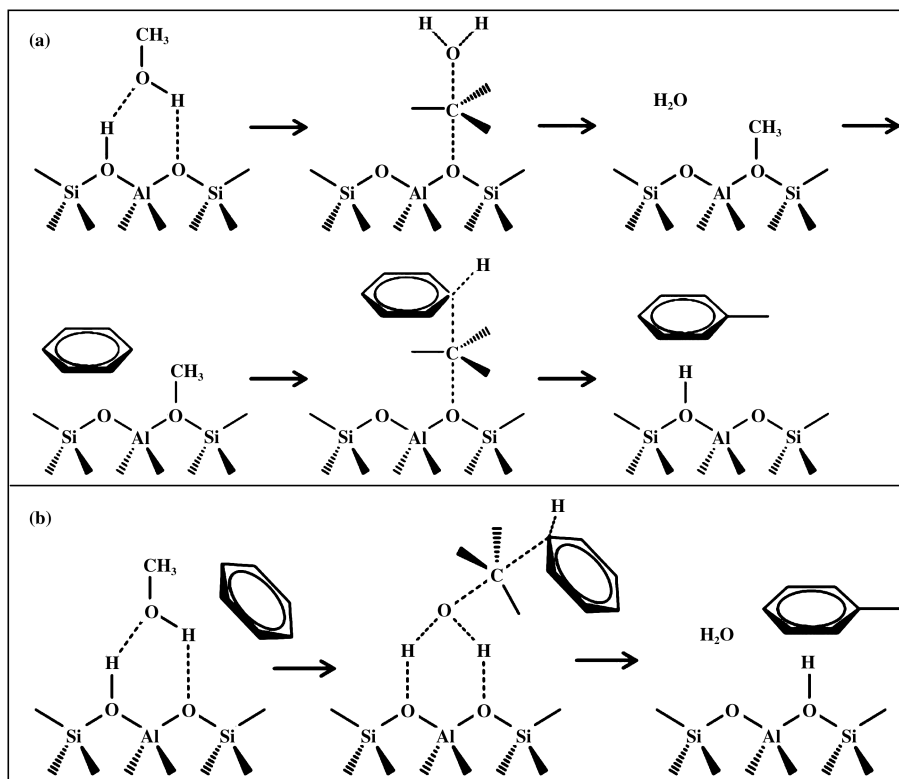


图 1 苯和甲醇烷基化反应分步机理(a)和协同机理(b)

Fig.1 Stepwise mechanism (a) and synchronous mechanism (b) for alkylation of benzene with methanol

上, 再脱水生成甲氧基中间物种, 然后甲氧基基团进一步和苯发生烷基化反应, 生成质子化的甲苯 $C_7H_9^+$, 最后 $C_7H_9^+$ 反馈一个质子到固体酸催化剂生成甲苯. 在此过程中会形成两个过渡态, 即形成

甲氧基前的过渡态和甲氧基吸附苯时的过渡态. 甲苯可以通过同样的路径发生二次反应生成二甲苯. 协同机理与分步机理有本质上的不同, 其中甲醇同样地通过氢键吸附到固体酸催化剂上, 同时催化剂

质子转移到甲醇分子上形成过渡态,再直接与苯发生烷基化反应而不产生甲氧基中间物种,此过程只形成了一种过渡态.许多实验调查表明甲氧基中间物种的确存在^[21-22],并且可以进一步与芳烃发生烷基化反应,这与分步机理描述相符,但是不涉及甲氧基中间物种的协同机理,与动力学实验数据更加贴合^[23-24].量子化学计算结果证明上述两种反应机理都有可能发生.分步机理和协同机理对于苯和甲醇烷基化反应的机理描述都存在片面性,研究者们关于此两种基本机理发生了较大分歧,但是还没有明确的结论表明哪一种机理更占优势,因为反应条件或许是影响反应机理的重要因素.另外,有部分研究者也尝试提出了新的烷基化机理.Svelle 和 Bjørgeren^[14]通过量子化学计算得出了甲醇及烷基芳烃的亲质子能力的相对大小,计算得到较小的反应能垒表明中性甲醇分子与催化剂表面质子化的芳烃直接反应的可能性.该反应机理提出了一种完全不同的烷基化反应途径,应用到苯与甲醇烷基化中可以推测反应开始时苯和甲醇按照协同机理或者分步机理进行反应生成质子化的甲苯,而后中性甲醇分子与部分质子化甲苯直接进行烷基化反应得到二甲苯,生成的二甲苯以同样方式形成三甲苯等多烷基苯.

烷基化反应催化剂反应过程中的积碳失活是不可避免的,了解积碳失活的原因,找到减缓积碳速率的方法对烷基化反应工业应用尤为重要.烷基化反应过程中生成的大分子稠环芳烃覆盖催化剂活性位点、堵塞孔道是催化剂失活的主要原因^[25-26].选择理想的催化剂,并优化反应条件是抑制积碳的基本途径.

烷基化反应机理的系统研究任重道远,目前已有的烷基化反应机理的研究缺乏从微观粒子(原子或电子)层次对催化剂活性中性与反应分子之间进行的微观反应的深入认识,将原位实验结合日趋成熟的理论模拟是深入研究烷基化反应机理的有效途径,可达到事半功倍的效果.

3 苯和甲醇烷基化反应 ZSM-5 体系

苯和甲醇烷基化反应的催化剂必须具备一定的酸性和择形性^[27].近十几年来国内外研究者对于苯与甲醇烷基化反应的催化剂做了大量的研究工作,对于 ZSM-5 催化剂的研究尤其深入.ZSM-5 分子筛是由 8 个五元环构成的结构单元组成的,其具有三维交叉孔道结构,其中直型孔道截面尺寸 $0.51 \times$

0.55 nm ,正弦型孔道截面尺寸 $0.53 \times 0.56 \text{ nm}$ ^[28-29].由于 ZSM-5 的孔道尺寸和苯及其低烷基取代物的动力学直径接近,因此在苯与甲醇烷基化反应中表现出良好的择形性^[30-31],加之 ZSM-5 分子筛有可适度调节的酸性,对烷基化反应有良好的催化活性.因此,将其用于苯与甲醇烷基化反应是必然的.

3.1 多级孔 ZSM-5 催化剂

对于 ZSM-5 催化剂而言,普遍认同的观点是多级孔 ZSM-5 催化剂的催化性能一般要优于普通的 ZSM-5 催化剂^[32-38],究其原因多级孔 ZSM-5 催化剂中引入了介孔,相比常规的微孔催化剂,它减小了反应物和产物分子扩散阻力,使反应物分子更容易接触催化剂内部活性位点,增加了反应物的转化率,提高了催化剂的利用率,同时产物分子更快地扩散出催化剂,减少了发生二次反应的可能,提高了主反应的选择性,有效抑制了积炭副反应,从而也延长了催化剂的寿命.一般而言,获得多级孔 ZSM-5 催化剂的途径有两种.其一是直接合成法,文献^[32-34,37]用此种方法合成了多级孔 ZSM-5,具体合成方法在此不做论述.陆璐等^[37]采用了固相水热合成法直接合成了多级孔 ZSM-5 催化剂,并用固定床连续微型反应器测试了该催化剂用于苯和甲醇烷基化反应的活性,结果表明多级孔 ZSM-5 引入了大量介孔,具有更好的催化活性,对甲苯和二甲苯的选择性也明显提高,而且催化剂水热稳定性及抗积炭能力都有了显著的提高.其二是后处理法,Wang 等^[35]通过对普通 ZSM-5 催化剂进行碱处理和酸处理获得了多级孔 ZSM-5 催化剂,提高了苯的转化率和甲苯、二甲苯的选择性,并且碱酸后处理得到的多级孔 ZSM-5 催化剂表现出良好的抗积炭能力,因为碱处理能部分脱除骨架硅,从而不仅使得催化剂孔道变大产生介孔,而且适当的调变了催化剂的酸性,再经过酸处理脱除了催化剂孔内非骨架结构的 Si 和 Al,进一步实现了催化剂的扩孔.Luo 等^[36]用蒸汽处理 ZSM-5 发现,随着蒸汽温度的升高,ZSM-5 会出现额外的介孔,比表面积下降,酸量减少.

3.2 Si/Al 对催化性能的影响

具有不同 Si/Al 的 ZSM-5 催化剂催化苯和甲醇烷基化反应的性能有显著差异^[32,34,39-40].普遍认为,在一定的范围内 Si/Al 越高,催化苯和甲醇烷基化反应的性能越好.王雨勃等^[39]和刘健^[40]考察了不同 Si/Al 的 ZSM-5 催化剂的理化性质,并将其

用于苯和甲醇烷基化反应, 结果表明, Si/Al 升高对 ZSM-5 催化剂的理化性质有明显的影响: ZSM-5 催化剂的比表面积增大, 强酸性和弱酸性均减小, 水热稳定性提高; 甲醇转化率和乙苯的选择性有明显的下降趋势, 而苯的转化率、甲苯和二甲苯的选择性均呈上升趋势. Hu 等^[34]的研究结果与前述有一定的一致性, Si/Al 增大, 多级孔 ZSM-5 的比表面积和孔体积没有明显的变化, 强酸和弱酸(B 酸和 L 酸)位点数量都减少. 烷基化反应的结果显示合成多级孔 ZSM-5 催化剂的 Si/Al (180~1800) 增加时, 苯的转化率、二甲苯的选择性都有明显的上升趋势, 副产物乙苯的选择性有明显的下降, 积碳量也减少. 在 Si/Al = 1800 时, 苯的转化率达到 59.5%, 二甲苯选择性达到 39.0%, 而乙苯的选择性降至小于 0.1%. 造成上述结果可能的原因是改变 Si/Al 调节了催化剂的酸性分布, 使其更有效的抑制了 MTO 副反应, 从而减少了乙苯的生成. 同样, Deng 等^[32]的研究结果同样显示了 Si/Al 的改变对催化剂的理化性质和酸性的影响, 结果与前一致, 同样表明较高 Si/Al 的多级孔 ZSM-5 催化剂的优越性能, 在调查范围内最大 Si/Al = 180 时二甲苯的选择性达最大值 34.9%.

3.3 晶粒尺寸对催化性能的影响

不同粒径的烷基化催化剂, 催化活性与稳定性有显著差异. 一般而言, 催化剂晶粒尺寸越小, 催化活性越高, 这是由于小晶粒催化剂比表面积大, 活性位点多, 同时反应物及产物扩散路径缩短, 提高了催化剂的利用效率. 但是由于对二甲苯的扩散速率远高于其他两种异构体^[41], 所以不同晶粒大小的催化剂对二甲苯择形性效果差别不大. 袁苹等^[25]实验发现粒径为 0.25 μm 的 ZSM-5 在反应 260 h 后仍保持稳定, 苯的转化率和二甲苯选择性分别为 55% 和 35%, 相比其它大粒径的催化剂反应性能最好. 为了探究粒径影响催化性能的原因, 他们对反应前后的催化剂做了表征研究, 结果显示催化剂粒径越大, 聚集现象越严重, 酸量越少, 二甲苯的选择性明显减小, 可能的原因大晶粒尺寸催化剂扩散路径较长, 增加了中间物种接触活性位点的几率, 发生较多副反应, 从而降低了对二甲苯的选择性. 王雨勃等^[39]的研究结果表明较大晶粒尺寸的 ZSM-5 有利于甲苯而不利于二甲苯的选择性, 同样是因为甲苯分子动力学直径较小, 扩散速率远大于二甲苯. 因此, 较大晶粒尺寸催化剂也有利于抑制

过度烷基芳烃的生成. 总而言之, 选择合适晶粒尺寸催化剂是提高催化反应性能的关键因素之一.

3.4 金属、金属氧化物或非金属改性

3.4.1 金属改性 众所周知贵金属 Pt 具有良好的加氢作用, 因此常被用作加氢催化剂. 鉴于此, Hu 等^[42]将一定量的 Pt 负载于 HZSM-5 上使副产物乙烯加氢生成乙烷, 从而减小了苯和乙烯反应生成副产物乙苯的选择性, 可以减小分离工段从产物中分离乙苯的难度和成本, 同时也有效抑制了积炭, 提高催化剂稳定性, 增加了催化剂的寿命. 当 Pt 负载量为 0.05% 时, 产物中乙苯的选择性下降至 0.1%, 甲苯的选择性增长至 69.1%, 二甲苯选择性增长至 24.3%. 同样地, Hu 等^[43]将适量的 Pt 负载于多级孔 ZSM-5 上, 得到的改性催化剂兼具了多级孔 ZSM-5 催化剂的优点和 Pt 有效抑制副产物乙苯的优点. 另外, 他们还报道了用直接还原法将 Pt 负载于多级孔 ZSM-5 上比通过煅烧手段提高了贵金属 Pt 的利用率, 即减少了 Pt 的用量, 对降低催化剂成本有重要意义. 金属 Pd 与 Pt 的效果类似, 都具有良好的加氢效果, 都能抑制副产物乙苯的生成^[44]. 但是相比 Pt 改性的 ZSM-5 催化剂, 使用较低廉的 Pd 改性催化剂的成本会大幅降低. 金属 Pt 和 Pd 都通过加氢抑制乙苯生成的可能性, 但是此种方法不可避免的降低甲醇的利用率, 如何从根源上抑制 MTO 反应的发生或是今后烷基化催化剂努力的方向. 金属改性的烷基化催化剂本质上是发挥不同价态金属的特性, 但是通常此种方法制备催化剂难度较大, 在使用过程中金属容易流失而使催化剂失活.

3.4.2 金属氧化物改性 据报道, 用 MgO 和 ZnO 改性 ZSM-5 催化剂的作用相似, 但 MgO 改性的 ZSM-5 催化剂烷基化活性要更好^[44-45]. 文献^[44]研究表明用 MgO 负载多级孔 ZSM-5 催化剂, 催化剂比表面积和孔体积都减小, 而且有效地降低了催化剂的酸强度, 作用机理同 ZnO 相似, 即 MgO 或 ZnO 与催化剂的强 B 酸位点作用, 形成了 L 酸 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 或 $\text{Zn}(\text{OH})^+$, 从而降低了强酸强度, 且适当调节了 B 酸与 L 酸的比率 B/L^[46]. 上述研究结果与赵博等^[47]的研究结果一致. 改性催化剂 3% (重量百分比) MgO-0.02% (重量百分比) Pd/ZSM-5 具有最好的烷基化反应效果, 其中苯的转化率为 56.0%, 二甲苯的选择性为 39.1%, 而乙苯的选择性仅为 0.13%.

Gao 等^[48]用硝酸钴和硝酸镧通过浸渍法制备了负载 Co_3O_4 和 La_2O_3 的 ZSM-5 催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, 研究表明 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ 相比普通的 ZSM-5 催化剂比表面积和微孔体积都有所减小, 弱酸强度减少, 强酸强度基本不变, 但是强酸位点却减少. 究其原因是, Co_3O_4 和 La_2O_3 不仅窄化了催化孔道, 而且 La_2O_3 属于较强碱物质, 可进入 ZSM-5 内部孔道, 优先结合强酸位点, 防止了烷基化产物过度烷基化, 而 Co_3O_4 是弱碱, 分散于催化剂表面, 调节表面酸性, 可抑制二甲苯的异构化. 将改性催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ 用于苯和甲醇烷基化反应中, 发现相比普通的 ZSM-5 和碱处理后的 ZSM-5 苯的转化率和二甲苯的选择性明显提升, 分别达到 47.99% 和 36.58%.

在我们以往的工作中, 制备了 Ce/ZSM-5 催化剂^[49] 和 Nd/ZSM-5 催化剂^[50], 并将其用于苯和甲醇烷基化反应中, 结果表明适量的 Ce 和 Nd 都能有效地调变催化剂的酸强度和酸分布, 从而促进苯和甲醇烷基化反应, 提高甲苯和二甲苯的选择性.

3.4.3 非金属改性 将无机非金属元素 P 和 Si 用于改性 ZSM-5 催化剂也是比较常见的. P 改性的 ZSM-5 表现出较好的烷基化催化性能. 赵博等^[47] 和 Lyu 等^[51] 都研究了 P 负载 ZSM-5 催化剂的性能, 据报道用 P 改性(多级孔) ZSM-5 催化剂可以窄化催化剂孔道, 更重要是 P 盐可以与催化剂的强 B 酸位点发生反应, 生成中强酸性位点或弱酸性位点, 以此来调节催化剂的酸强度和酸分布, 从而影响烷基化反应中苯的转化率和甲苯、二甲苯及副产物的选择性. 文献^[47] 报道用 2.0% (重量百分比) P 改性多级孔 ZSM-5 表现出最好的烷基活性, 相比普通的 ZSM-5 催化剂苯的转化率从 51.3% 提升至 54.3%, 甲苯的选择性从 49.0% 提升至 52.5%, 二甲苯选择性从 33.9% 提升至 37.3%, 而且乙苯的选择性大幅降低至 0.12%.

SiO_2 可以仅沉积于微孔 ZSM-5 的表面, 而不进入内部孔道, 有效覆盖催化剂表面酸性位点并适度缩小小孔口^[52], 从而抑制二甲苯的异构化而提高对二甲苯的选择性, 并且抑制大分子芳烃在催化剂表面的进一步烷基化反应生成积碳. Abdul Jalil 等^[53] 用微乳液法制备了纤维状 SiO_2 包覆的 HZSM-5 催化剂, 研究发现由于大分子芳烃的烷基转移反应和脱烷基反应使得甲苯和对二甲苯的选择性能大幅提高. 在以往的工作中, 我们尝试了用 3-氨基丙基三乙

氧基硅烷作为硅烷化试剂将大分子硅烷接枝于 HZSM-5 催化剂表面, 覆盖了催化剂表面酸性位点并使表面粗糙, 增加了苯和甲醇的接触几率, 提高了甲醇的利用率, 有效抑制了副反应 MTO 的发生^[54].

深入探究催化剂微观结构不难发现, 影响催化剂性能的两大因素是催化剂孔道结构和酸性分布(酸量和酸强度). 根据烷基化反应机理, 甲醇分子要通过催化剂酸性位点活化, 然而过高的酸量和酸性会导致 MTO 和过度烷基化副反应的发生, 过低则会导致反应转化率下降; 孔道结构是影响反应物及产物分子扩散特性的重要因素, 适当的孔道大小和路径是提高产物选择性的关键. 研究总结得出分子筛催化剂有 10 元环孔道结构及中强酸酸性分布是烷基化反应的最佳条件. 因此, 要得到高效催化剂, 必须结合反应机理从分子角度设计, 构筑特定孔径及合理酸性的新型催化剂. 尽管对烷基化催化剂的改性研究已经相当广泛, 但是目前对催化剂性能直接相关的孔道结构和功能性活性位点的精准调控还缺乏有效的调控手段. 未来烷基化催化剂改性研究应当基于界面电子转移等机理本质问题对其反应性能进行精准调控, 以期达到最优的效果. 应当注意到的是, 在实际研究中并非只使用单一的改性方法, 而是复合改性, 取长补短, 最大程度的提高催化剂的反应性能. 对照 ZSM-5 催化剂的研究内容, 可以对其他固体酸性催化剂(丝光沸石、MCM-22、ZSM-11、SAPO-34 等)进行适当的改性, 以便能更好的服务烷基化反应.

4 总结与展望

苯和甲醇烷基化反应的工业化应用不仅可以缓解当前苯和甲醇相对过剩的现状, 而且可以生产更高价值的甲苯和二甲苯, 对节约资源和保护环境有重要的现实意义. 苯和甲醇烷基化反应是一个复杂的过程, 牵扯副反应较多, 已有的热力学、动力学、反应机理等的理论研究不能全面系统的描述烷基化过程, 还存在很多问题亟待解决. 另外, 烷基化反应中催化剂的活性、选择性和寿命普遍较低, 应用于工业化还需进一步优化提高, 因此研究和开发性能优异的催化剂是以后工作的重点.

苯和甲醇烷基化反应与目前我国倡导的石油化工和煤化工耦合发展的战略方针不谋而合, 对实现资源和环境等相关的国家重大需求的关键性学科的

突破有重要贡献。目前要实现此方向的深入发展必须紧密结合理论模拟与原位催化反应研究,同时要从微观粒子层次对催化活性中心与反应过程进行剖析,实现催化剂活性位点的精准构筑,综合考虑反应、分离等步骤,为催化剂基础研究过度工业催化反应提供有价值的参考依据。

参考文献:

- [1] a. Vermeiren W, Gilson J P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry [J]. *Top Catal*, 2009, **52**(9): 1131-1161.
b. Liu Mu-wen(刘慕文), Yang Hua-meng(杨化萌), Zhang Jin-long(张金龙), *et al.* Hydroarylation and hydroalkenylation of vinylarenes by brønsted acidic ionic liquid(离子液体催化苯乙烯类化合物的氢烯基化和烷基化反应) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2018, **32**(3): 211-217.
c. Li Jin-lei(李金磊), Meng Yan(孟岩), Wang Jia(王嘉), *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotube encapsulated cobalt catalytic N-alkylation of benzylalcohol with aniline(氮掺杂纳米管包覆金属钴催化苯甲醇和苯胺一步 N-烷基化反应) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(5): 419-427.
- [2] a. Alabi W, Atanda L, Jermy R, *et al.* Kinetics of toluene alkylation with methanol catalyzed by pure and hybridized HZSM-5 catalysts[J]. *Chem Eng J*, 2012, **195/196**: 276-288.
b. Wang Jing(王静), Gao Mang-lai(高芒来), Hu Chang-lu(胡长禄), *et al.* Research progress in regeneration methods of solid acid catalysts deactivated in butene alkylation(丁烯烷基化固体酸催化剂再生方法的研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(3): 277-286.
- [3] Ji Dong(季东), Du Zhi-song(杜知松), Li Hong-wei(李红伟), *et al.* Research progress in modification methods of ZSM-5 molecular sieve for alkylation of benzene / toluene with methanol(苯/甲苯与甲醇烷基化反应中 ZSM-5 分子筛改性方法的研究进展) [J]. *Indus Catal(工业催化)*, 2016, **24**(9): 1-5.
- [4] Liu Si(刘司), Wen Zhen-hao(闻振浩), Yang Da-qiang(杨大强), *et al.* Application of HF modified Pt/ZSM-5 catalyst in benzene methylation with methanol(HF改性的 Pt/ZSM-5 催化剂在苯和甲醇烷基化反应中的应用) [J]. *Chin J Appl Chem(应用化学)*, 2016, **33**(5): 571-576.
- [5] Adebajo M O, Long M A. The contribution of the methanol-to-aromatics reaction to benzene methylation over ZSM-5 catalysts[J]. *Catal Commun*, 2003, **4**(2): 71-76.
- [6] Zhao Y, Tan W, Wu H, *et al.* Effect of Pt on stability of nano-scale ZSM-5 catalyst for toluene alkylation with methanol into p-xylene [J]. *Catal Today*, 2011, **160**: 179-183.
- [7] Hu Hua-lei(胡华雷). Study of the catalytic of zeolite catalysts in benzene alkylation with methanol and the effect of pore structure and surface acidity(分子筛催化苯和甲醇烷基化性能及与孔结构和表面酸性的关系) [D]. Zhejiang University of Technology(浙江工业大学), 2016.
- [8] Dong Peng(董鹏). The research on the structure-activity relationship of catalyst for high efficiency alkylation of benzene with methanol(苯-甲醇高效烷基化催化剂构效关系研究) [D]. Lanzhou University of Technology(兰州理工大学), 2019.
- [9] Xu Ya-rong(徐亚荣), Xu Xin-liang(徐新良), Zhu Xue-dong(朱学栋). Thermodynamic analysis on alkylation reaction of benzene and methanol(苯和甲醇烷基化反应的热力学分析) [J]. *Chem Rea Eng Technol(化学反应工程与工艺)*, 2015, **31**(5): 475-480.
- [10] Dong P, Li Z, Wang D, *et al.* Alkylation of benzene by methanol: Thermodynamics analysis for designing and designing for enhancing the selectivity of toluene and paraxylene[J]. *Catal Lett*, 2019, **149**(1): 248-258.
- [11] Wang Li(王莉), Zhu Jing-li(朱景利), Li Hua-bao(李华宝), *et al.* Thermodynamic analysis and calculation of alkylation of toluene with methanol(甲苯和甲醇烷基化反应热力学分析与计算) [J]. *Chem Eng(China)*(化学工程), 2008, **2008**(10): 48-51.
- [12] Xu Ya-rong(徐亚荣), Dong zhi-xin(董志新), Zhu Xue-dong(朱学栋). Kinetics for alkylation of benzene and methanol(苯与甲醇烷基化反应动力学) [J]. *Chem Rea Eng Technol(化学反应工程与工艺)*, 2014, **30**(2): 188-192.
- [13] Van der Mynsbrugge J, Visur M, Olsbye U, *et al.* Methylation of benzene by methanol: Single-site kinetics over H-ZSM-5 and H-beta zeolite catalysts [J]. *J Catal*, 2012, **292**: 201-212.
- [14] Svelle S, Børjgen M. Mechanistic proposal for the zeolite catalyzed methylation of aromatic compounds[J]. *J Phys Chem A*, 2010, **114**(47): 12548-12554.
- [15] Alabi W, Atanda L, Jermy R, *et al.* Kinetics of toluene alkylation with methanol catalyzed by pure and hybridized HZSM-5 catalysts [J]. *Chem Eng J*, 2012, **195/196**:

- 276–288.
- [16] Al-Khattaf S, Rabiou S, Tukur N M, *et al.* Kinetics of toluene methylation over USY-zeolite catalyst in a riser simulator[J]. *Chem Eng J*, 2008, **139**(3): 622–630.
- [17] Rabiou S, Al-Khattaf S. Kinetics of toluene methylation over ZSM-5 catalyst in a riser simulator[J]. *Indus & Eng Chem Res*, 2008, **47**(1): 39–47.
- [18] Sotelo J L, Uguina M A, Valverde J L, *et al.* Kinetics of toluene alkylation with methanol over Mg-modified ZSM-5 [J]. *Indus& Eng Chem Res*, 1993, **32**: 2548–2554.
- [19] Eman A N, Chand S. Kinetic study of alkylation of benzene with ethanol over bimetallic modified HZSM-5 zeolite catalyst and effects of percentage metal loading[J]. *Catal, Stru & Rea*, 2016, **2**(1/4): 13–24.
- [20] Wen Zhen-hao (闻振浩), Yang Da-qiang (杨大强), Zhu Xue-dong (朱学栋). Alkylation of benzene and methanol and research progress of its catalysts (苯和甲醇烷基化反应机理及催化剂研究进展) [J]. *Mod Chem Indus*(现代化工), 2017, **37**(1): 41–44.
- [21] Svelle S, Visur M, Olsbye U, *et al.* Mechanistic aspects of the zeolite catalyzed methylation of alkenes and aromatics with methanol: A review[J]. *Top Catal*, 2011, **54**(13): 897–906.
- [22] Jiang Y, Hunger M, Wang W. On the reactivity of surface methoxy species in acidic zeolites[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(35): 11679–11692.
- [23] Svelle S, Ronning P, Olsbye U, *et al.* Kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions. Part 2. Co-reaction of [¹²C]propene or [¹²C]n-butene and [¹³C]methanol[J]. *J Catal*, 2005, **234**(2): 385–400.
- [24] Svelle S, Kolboe S, Swang O, *et al.* Methylation of alkenes and methylbenzenes by dimethyl ether or methanol on acidic zeolites[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(26): 12874–12878.
- [25] Yuan Ping (袁苹), Wang Hao (王浩), Xue Yan-feng (薛彦峰), *et al.* Catalytic properties of different crystal sizes for ZSM-5 zeolites on the alkylation of benzene with methanol and optimization of the reaction conditions (不同粒径 ZSM-5 分子筛在苯与甲醇烷基化反应中催化性能及反应条件优化) [J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2016, **32**(7): 1775–1784.
- [26] Sotelo J L, Uguina M A, Valverde J L, *et al.* Deactivation kinetics of toluene alkylation with methanol over magnesium-modified ZSM-5[J]. *Indus & Eng Chem Res*, 1996, **35**(4): 1300–1306.
- [27] Zhu Z, Chen Q, Xie Z, *et al.* The roles of acidity and structure of zeolite for catalyzing toluene alkylation with methanol to xylene[J]. *Micro Mes Mater*, 2006, **88**(1/3): 16–21.
- [28] Kokotailo G T, Lawton S L, Olson D H. Structure of synthetic zeolite ZSM-5 [J]. *Nature*, 1978, **272**(5652): 437–438.
- [29] Verboekend D, Rez-Ramirez J P. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication[J]. *Catal Sci& Technol*, 2011, **1**: 879–890.
- [30] Guo Zhi-bing (郭志斌). Application of zeolite in methylation of toluene with methanol (分子筛在甲苯甲醇烷基化反应中的应用) [J]. *Guangzhou Chem Indus*(广州化工), 2011, **39**(17): 22–24.
- [31] Al-Khattaf S. Xylenes reactions and diffusions in ZSM-5 zeolite-based catalyst[J]. *Indus& Eng Chem Res*, 2007, **46**(1): 59–69.
- [32] Deng W, Xuan H, Zhang C, *et al.* Promoting xylene production in benzene methylation using hierarchically porous ZSM-5 derived from a modified dry-gel route[J]. *Chin J Chem Eng*, 2014, **22**(8): 921–929.
- [33] Hu H, Zhang Q, Cen J, *et al.* Catalytic activity of Pt modified hierarchical ZSM-5 catalysts in benzene alkylation with methanol[J]. *Catal Lett*, 2015, **145**(2): 715–722.
- [34] Hu H, Lyu J, Rui J, *et al.* The effect of Si/Al ratio on the catalytic performance of hierarchical porous ZSM-5 for catalyzing benzene alkylation with methanol [J]. *Catal Sci & Technol*, 2016, **6**(8): 2647–2652.
- [35] Wang Q, Han W, Hu H, *et al.* Influence of the post-treatment of HZSM-5 zeolite on catalytic performance for alkylation of benzene with methanol [J]. *Chin J Chem Eng*, 2017, **25**(12): 1777–1783.
- [36] Luo L, Lü R. Impact of steam treatment on acidity and pore texture of HZSM-5 [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2004, **32**(5): 606–610.
- [37] Lu Lu (陆璐), Zhang Hui-zhen (张会贞), Zhu Xue-dong (朱学栋). Synthesis of hierarchical ZSM-5 and its application in benzene alkylation with methanol (多级孔 ZSM-5 分子筛的合成及催化苯、甲醇烷基化反应的研究) [J]. *ACTA Petro Sin (Petro Proce Sec)* (石油学报(石油化工)), 2012, **28**: 111–115.
- [38] Pérez-Ramírez J, Christensen C H, Egeblad K, *et al.* Hierarchical zeolites: Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design[J]. *Chem Soc Rev*, 2008, **37**(11): 2530–2542.
- [39] Wang Yu-bo (王雨勃), Wang Yue-mei (王月梅), Gong Yan-fang (龚燕芳), *et al.* Study on methylation reaction of benzene and methanol with HZSM-5 molecular

- sieve catalyst (HZSM-5 分子筛催化苯和甲醇甲基化反应研究) [J]. *Technol & Econ Petrochem* (石油化工技术与经济), 2014, **30**(4): 30-35.
- [40] Liu Jian (刘 键). Effects of alkylation reaction of benzene with methanol on HZSM-5 molecular sieve with different ratios of Si to Al (硅铝的量比对 ZSM-5 分子筛上苯与甲醇的烷基化反应的影响) [J]. *Chem Product Technol* (化工生产与技术), 2011, **18**(2): 19-21.
- [41] Yang C, Zhou H, Zhao T. Molecular simulation studies on the diffusion characteristics of xylene in various zeolites [J]. *Comput Appl Chem*, 2006, **23**(6): 497-502.
- [42] Hu H, Zhang Q, Cen J, *et al.* High suppression of the formation of ethylbenzene in benzene alkylation with methanol over ZSM-5 catalyst modified by platinum [J]. *Catal Commun*, 2014, **57**: 129-133.
- [43] Hu H, Zhang Q, Cen J, *et al.* Catalytic activity of Pt modified hierarchical ZSM-5 catalysts in benzene alkylation with methanol [J]. *Catal Lett*, 2015, **145**(2): 715-722.
- [44] Hu H, Lyu J, Cen J, *et al.* Promoting effects of MgO and Pd modification on the catalytic performance of hierarchical porous ZSM-5 for catalyzing benzene alkylation with methanol [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**: 63044-63049.
- [45] Hu H, Lyu J, Wang Q, *et al.* Alkylation of benzene with methanol over hierarchical porous ZSM-5: Synergy effects of hydrogen atmosphere and zinc modification [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(41): 32679-32684.
- [46] Ding Wen, Cui Yu-yang, Li Jian-jun, *et al.* Promoting effect of dual modification of H-ZSM-5 catalyst by alkali treating and Mg doping on catalytic performances for alkylation of benzene with ethanol to ethylbenzene [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**: 50123-50129.
- [47] Zhao Bo (赵 博), Liu Min (刘 民), Tan Wei (谭 伟), *et al.* The effect of Si-P-Mg modification on alkylation of benzene with methanol over nano-scale HZSM-5 zeolite (硅磷镁改性对纳米 HZSM-5 催化苯和甲醇烷基化反应的影响) [J]. *ACTA Petro Sin (Petro Process)* (石油学报(石油加工)), **29**(4): 605-611.
- [48] Gao K, Li S, Wang L, *et al.* Study on the alkylation of benzene with methanol to selective formation of toluene and xylene over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(56): 45098-45105.
- [49] Li Gui-xian (李贵贤), Du Zhi-song (杜知松), Ji Dong (季 东), *et al.* Catalytic performance of Ce/HZSM-5 molecular sieve catalysts in the alkylation of benzene with methanol to toluene (Ce/HZSM-5 分子筛催化剂在苯与甲醇制甲苯反应中的催化性能) [J]. *ACTA Petro Sin (Petro Process)* (石油学报(石油化工)), 2018, **34**(2): 277-283.
- [50] Ji Dong (季 东), Du Zhi-song (杜知松), Wang Dong-liang (王东亮), *et al.* Study on the reaction of benzene and methanol by Nd/HZSM-5 molecular sieve (Nd/HZSM-5 分子筛催化苯与甲醇烷基化的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(1): 27-34.
- [51] Lyu J, Hu H, Tait C, *et al.* Benzene alkylation with methanol over phosphate modified hierarchical porous ZSM-5 with tailored acidity [J]. *Chin J Chem Eng*, 2017, **25**(9): 1187-1194.
- [52] Zheng S, Jentys A, Lercher J. Xylene isomerization with surface-modified HZSM-5 zeolite catalysts: An in situ IR study [J]. *J Catal*, 2006, **241**(2): 304-311.
- [53] Abdul Jalil A, Zolkifli A S, Triwahyono S, *et al.* Altering dendrimer structure of fibrous-silica-HZSM5 for enhanced product selectivity of benzene methylation [J]. *Indus & Eng Chem Res*, 2018, **58**(2): 553-562.
- [54] Dong P, Zhang Y, Li Z, *et al.* Enhancement of the utilization of methanol in the alkylation of benzene with methanol over 3-aminopropyltriethoxysilane modified HZSM-5 [J]. *Catal Commun*, 2019, **123**: 6-10.

Research Progress of ZSM-5 Molecular Sieve Catalyzing Alkylation of Benzene with Methanol

LI Gui-xian*, ZHANG Yong-fu, DONG Peng*, GUO Yong-qi

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The recent progresses in the alkylation of benzene and methanol were reviewed. The research progress of catalysts for benzene and methanol alkylation was introduced from Si/Al ratio, crystal size and modification of ZSM-5. The research directions of benzene alkylation with methanol were summarized and forecasted, maybe providing reference to the modification for ZSM-5 and innovation for process of benzene alkylation with methanol.

Key words: benzene; methanol; alkylation; ZSM-5