



改性 ZSM-5 分子筛催化甲苯、甲醇苯环烷基化反应的研究进展

葛 欣* 王文月 沈俭一

(南京大学化学化工学院, 介观材料和化学实验室, 南京 210093)

综述了近三十年来国内外有关在改性 ZSM-5 沸石催化剂上, 甲苯、甲醇苯环烷基化制备对二甲苯反应的研究状况。经过改性的 ZSM-5 型沸石具有合适的孔径和适当强度及数量的表面酸中心, 有利于反应活性及选择性的提高。参考文献 145 篇。

关键词: ZSM-5 型沸石 表面酸碱性 甲苯 甲醇 苯环烷基化
分类号: O611. 62 0643. 32

ZSM-5 分子筛作为固体酸催化剂广泛应用于石油炼制及石油化学工业中, 经过改性后在如烷基化、异构化、甲醇转化等反应中, 具有较好的催化性能^[1-4]。改性的方法一般是将金属或非金属的氧化物通过“浸渍”或机械混合, 使之负载于沸石上。氧化物改性的作用有^[5-10]: (1) 阻塞孔道, 减小孔径, 增加沸石孔道的弯曲度, 有利于产物中体积较小的异构体优先扩散; (2) 覆盖强酸中心, 特别是使外表面的强酸活性中心失活。氧化物首先覆盖在沸石外表面及孔口处的强酸中心, 然后沿孔道向内覆盖。 (3) 与沸石相互作用改变催化剂表面性质, 如改变沸石表面电场、与沸石表面发生氧化-还原作用等, 导致表面组成变化, 且氧化物本身也有催化性能, 与沸石形成“双功能催化剂”。此外, 氧化物在载体表面有单层分散的自发倾向, 对沸石具有单层改性的作用^[11, 12]。对二甲苯主要用于生产对苯二甲酸二甲酯和纯的对苯二甲酸, 主要工业生产方法是采用甲苯、C₉ 芳烃及混合二甲苯为原料, 通过歧化、异构化、吸附分离或深冷分离而制得。但对二甲苯在 C₈ 混合芳烃中只占 22.26%, 故工艺过程中物料循环处理量大, 设备庞大, 操作费用高^[13]。自从七十年代美国 Mobil 公司开发了 ZSM-5 沸石以来^[14], 国内外相继开展了甲苯、甲醇烷基化制二甲苯的研究, 该法的优点是一次反应可直接高选择性得到对二甲苯, 易提纯和分离。另外, 甲苯、甲醇来源广, 价格低廉, 因而具有较高的开发价值。本文拟对该反应的催化剂体系、反应条件、对位选择性的影响因素及反应机理等作一概述。

1 反应的催化剂体系

一般所采用的催化剂是酸性沸石, 特别是 ZSM-5 沸石, 通过添加不同试剂对沸石进行改性可使反应生成对位异构体。

1.1 未改性的 HZSM-5 沸石

收稿日期: 2000-07-03。收修稿日期: 2000-08-10。

国家自然科学基金 (No. 29973013) 和国家重点基础研究发展规划项目 (G1999022408) 资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 葛 欣, 男, 38 岁, 副教授, 研究方向: 吸附与多相催化。

对未改性的 HZSM-5 沸石, 研究发现^[15-28]: (1) 在颗粒较小(约 $1\mu\text{m}$ 左右)的 HZSM-5 沸石上该反应得到的产物为热力学平衡分布的二甲苯异构体^[15, 16, 29]。(2) 大颗粒的沸石(如 $3\sim 10\mu\text{m}$), 外表面较小, 反应的对位选择性较高。(3) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比越大, 对二甲苯选择性越高。Bezouhanova^[22] 发现 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比越大, 沸石中的 Al 含量减少, 此时二甲苯的产量几乎不变, 苯的产量下降。(4) 水蒸气处理后, 甲苯转化率下降, 对位选择性提高。

Sang^[30] 等合成了具有双层结构的 ZSM-5, 发现对位选择性高于一般的 ZSM-5。最近, Kirisci^[31, 32] 等则采用固态反应得到了高选择性的 HZSM-5 沸石, 认为是 ZSM-5 单晶相互交叉形成了次级微孔结构, 使得外表面减小, 酸强度也下降, 次级异构化受到抑制。此外, Vinek^[33] 也对碱金属阳离子交换 ZSM-5 沸石对该反应的催化活性进行了考察。

1.2 Mg 改性的 HZSM-5 沸石^[16, 17, 24, 25, 34-48]

对 Mg 改性的 HZSM-5 的物化性质及催化活性的研究较多。Derewinski^[9] 等研究了 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 浸渍的 HZSM-5 沸石, 发现 Mg 改性后对二甲苯、间二甲苯和正己烷的吸附量都稍有下降; NH_3 -TPD 结果表明, 强酸中心没变, 弱酸中心减少。由此认为改性后 Mg 位于沸石外表面。须沁华^[45] 等也研究了用 Mg 改性的 HZSM-5, 发现间二甲苯的吸附速度几乎不变, 对二甲苯的吸附量稍微变小, 认为改性后沸石的孔道基本未受影响。而 NH_3 -TPD 和吡啶的 IR 结果表明, 改性后强酸中心减弱, 弱酸中心略有增加。近来, Li^[36] 等利用固态反应改性 HZSM-5, 采用 NH_3 -TPD 和吡啶的吸附 IR 手段, 发现 Mg 的含量越高, 样品的 Brönsted 酸位越少, Lewis 酸位越多, 反应的对位选择性可达到 $80\sim 90\%$, 催化剂的寿命也延长。

1.3 Si 改性的 HZSM-5 沸石^[44, 45, 49-56]

考虑到一般的硅化试剂分子直径比 ZSM-5 沸石的孔径大, 不能进入沸石的孔道内, 只能覆盖在沸石的外表面。因此许多人研究了对 ZSM-5 沸石进行硅改性的催化性能。Wang^[44] 等采用化学气相沉积法 (CVD) 和浸渍法改性了 HZSM-5, 发现前者的改性效果好, 认为产物中的非对位异构体只能是由外表面异构化来的。Hibino^[52] 等利用 CVD 法将 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 沉积在 HZSM-5 上, 发现沉积的 SiO_2 量越多, 对位选择性越高, 因此认为改性使沸石的孔口变小, 外表面的强酸位失活。Kim^[54] 等以不同硅醇盐改性得到孔口大小不同、外表面失活程度不同的样品, 发现 $\text{SiOCH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 是有效的硅化盐, 对位选择性的提高是由于控制了沸石孔口的大小, 而不是外表面酸位的失活。另外, Mirth^[53] 等以 $\text{Si}(\text{OEt})_4$, Jiri^[55] 等以 $\text{Si}(\text{Et})_4$ 分别改性 HZSM-5, 也都取得了较好的催化活性。

1.4 P 改性的 HZSM-5 沸石^[16, 17, 23-25, 29, 35, 57-70]

Vedrine^[57] 等以 IR、微分吸附量热及 ESCA 等手段研究了浸渍 1.1wt%、2.0wt% P 的 HZSM-5 沸石, 认为改性后 P 主要位于沸石孔道的出口处, 样品的强酸位未被改性。对位选择性的提高是由于孔口的减小以及因 P 化合物联结在沸石骨架上而引起沸石孔道弯曲度的增大, 而不是酸强度的改变。Derewinski^[9] 等则认为, 改性后 P 位于沸石孔道的交汇处, 所有的强酸位都被中和。Vinek^[60] 等分别以 H_3PO_4 、 $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ 改性 HZSM-5, 并用吡啶-TPD 测定了强弱 B 酸位的密度, 发现 P 处理后除去了强 Brönsted 酸位。张谦和^[59] 等也研究了 P 改性的 HZSM-5, 发现改性后沸石的孔径、孔容都稍有缩小, 二甲苯扩散系数也下降, 吡啶-TPD 结果表明酸性减弱。这个结果与须沁华^[45] 一致。

1.5 B 改性的 HZSM-5 沸石^[17, 23-25, 29, 63, 71-76]

Sayed^[71] 等以 B 改性 HZSM-5 沸石, 发现 B 以硼酐形式存在, 与沸石骨架的 Brönsted 位相

连。当 B 含量较低 (1.56 B 原子/g), B 位于沸石颗粒内, 并且可以移动, 此时反应活性及选择性呈无规则变化。但当 B 含量较高 (5~6 B 原子/g) 时, B 也可位于沸石外表面, 反应活性得到改善。同时也发现^[72], 当 B 同晶取代沸石骨架中的 Al 时, 样品的酸性减弱, 催化活性下降。Erik^[75]也得到相同的结果。

1.6 Sb 改性的 HZSM-5 沸石^[45, 77~79]

李国英^[77]等研究了 Sb 改性对反应活性的影响, 发现当 Sb 含量较高时, 可中和沸石外表面及孔口的强酸中心, 抑制对二甲苯在沸石外表面上的异构化, 提高反应选择性。

1.7 Pt 改性的 HZSM-5 沸石^[80]

About-Gheit^[80]等发现 Pt 分散在 HZSM-5 沸石表面上, 具有烷基化催化性能。Pt 的分散度及沸石表面酸性和数量、强度一些反应活性, 扩散效应的大小与催化剂的制备有关。

1.8 碱性大分子或高聚物、C 毒化 HZSM-5 沸石^[18, 19, 29, 42~45, 55, 81, 82]

Kaeding^[18]等发现, 随着反应时间的增长, 催化剂的活性因结炭而逐渐降低, 对位选择性却增大。Nuan^[84]等用喹啉、三甲基磷酸部分或全部预吸附在 HZSM-5 上, 反应选择性得到提高。通过 IR 测定发现喹啉只吸附在沸石外表面上, 而三甲基磷酸也吸附在沸石孔内。Namba^[82]等以喹啉及其衍生物毒化沸石, 也得到反应选择性上升的结论。

1.9 Me-MFI 沸石^[83~92]

Yashima^[85]等在 MFI 结构上引入三价离子, 发现沸石的有效孔径变化很小, 酸强度下降, 其中 As-MFI 沸石上对位选择性最高, 得出 MFI 沸石上对位选择性主要受酸强度控制。许海升^[91]等用快速结晶法合成了 Ga、Fe、Co、Ni、Zn-MFI 沸石, 发现它们的酸性较弱, 在 Ni-MFI 上对二甲苯选择性 (S_{px}) 达到 56.8%。用过渡元素同晶取代骨架中的 Al, 得到同样的结果^[92], 认为对位选择性的提高既是因为沸石孔径的减小, 也是因为沸石强酸位的减弱。Namba^[84]、Kim^[86]、Chen^[88]、黄秀仪^[89]等也研究了不同的 Me-MFI 沸石的催化性能。

1.10 其它沸石^[18, 20, 29, 94~109]

Yashima^[97~99]等早在 1970 年就报道了甲苯、甲醇在阳离子交换 Y 型沸石上生成二甲苯异构体, 其催化活性顺序为: REY > HY > divalent > monovalent。Ratnasamy^[100]等报道了甲苯、甲醇在 ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48 沸石上的反应结果, 发现三者的活性顺序为: ZSM-48 > ZSM-23 > ZSM-22, 而对二甲苯选择性顺序则相反。刘杨^[94, 95]等则对 SAPO-11、SAPO-5 和 HZSM-5 进行了比较, 发现中孔中强酸 SAPO-11 的对位选择性最高。Blanco^[104]等研究了 $AlPO_4$ 及添加了 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 后样品的反应活性, 发现活性大小与酸性大小一致, 即 $AlPO_4-Al_2O_3 \gg AlPO_4 > AlPO_4-TiO_2 > AlPO_4-ZrO_2$ 。

1.11 含 Al 和 Ga 的层状粘土^[110]

Benito^[110]采用层状粘土研究了甲苯、甲醇烷基化反应, 在 573K 时, 二甲苯的选择性在 70% 左右, 其余为三甲基苯。在二甲苯异构体中, 产物分布为: *o*-xylene > *p*-xylene > *m*-xylene。

2 反应条件的选择

一些文献^[16~21, 23, 29, 37~39]曾报道了各种反应条件对催化活性的影响, 包括反应时间、反应温度、原料配比和载气空速, 并得出如下结论:

2.1 反应温度

实验发现,反应温度升高,甲苯转化率增大,对二甲苯的单程产率也增大,对二甲苯的选择性变化不大;但温度过高,也会发生甲苯歧化和甲苯脱烷基等副反应,产物中非芳烃和苯增多。一般采用的反应温度为 400 ~ 500℃。

2.2 空速

空速大时,反应物与活性中心接触时间较短,甲苯转化率反而下降。同时又加速对二甲苯离开反应区,抑制异构化的发生,对二甲苯的选择性变大。

2.3 甲苯/甲醇摩尔比

甲苯/甲醇摩尔比增大,甲苯转化率下降,对二甲苯的产率减少;同时,三甲基苯产率也下降,苯产率增高。说明苯是甲苯歧化的产物,而甲醇的存在有利于三甲基苯的生成。

2.4 催化剂稳定性

随着反应时间的增加,甲苯转化率下降,对二甲苯的选择性上升。这是因为结炭覆盖了催化剂表面活性位,同时也抑制了次级异构化的发生。

3 影响对位选择性的因素

对沸石择形性研究得最早的是 Weisz^[111] 等人。Csicsery^[112] 等曾对影响沸石择形性最重要的因素作过概述,并把择形性分成三类:(1) 反应物择形性,(2) 产物择形性,(3) 过渡态择形性。前两者是因为反应物或产物分子扩散截面的不同而产生分子筛效应的,故与沸石孔道的大小与形状有关;后者主要取决于沸石空腔的大小,以容纳不同大小的过渡态络合物。虽然目前对影响甲苯、甲醇烷基化反应对位选择性的原因还没有完全一致的看法,但总的看来,有两个重要影响因素:一是沸石的孔径,二是沸石外表面的强酸位。

3.1 扩散控制^[16-19, 29, 51-56, 73, 74, 111-123]

Weisz^[113] 提出了扩散/反应动力学模型来解释对位选择性,认为该反应的对位选择性依赖于二甲苯异构体在沸石孔道内的扩散能力,沸石晶内扩散路径长及沸石孔道的弯曲度,因此受沸石结构类型、改质种类和晶体大小控制。对二甲苯因为分子截面较小,在沸石孔道内扩散得最快,是邻二甲苯及间二甲苯的 1000 倍左右,所以优先生成。对小晶体和高转化率下的低选择性,认为是由于产物重新进入沸石孔道的缘故。该方法为 Wei^[114] 的数学理论所支持,Wei 的数学模型的计算结果能很好地与实验数据吻合。Haag 和 Olson^[115, 116] 报道了大晶体 ZSM-5 和改质 ZSM-5 甲苯歧化的对位选择性 S_{px} 与饱和吸附邻二甲苯时所需时间 30% ($t_{0.3}$) 有着很好的关联,并把 $t_{0.3}$ 值对应于沸石孔道的弯曲度。Kaeding^[16, 17, 29] 等认为对位选择性是产物择形性的结果,即是由于对二甲苯在沸石晶内扩散比邻二甲苯、间二甲苯快得多造成的。

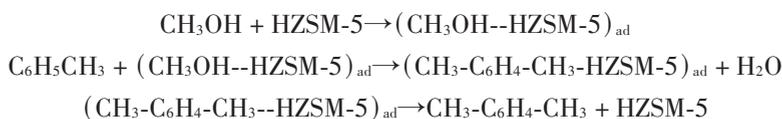
Mirth^[53] 等在研究由结炭及 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 改性的 HZSM-5 沸石时发现,对孔道内大体积产物扩散空间限制得越严重,对位选择性越高。而且 Mirth^[119, 120] 采用原位 IR 光谱研究该反应时发现,在反应条件下吸附相中大体积异构体浓度很高,沸石孔内的次级异构化速度大于烷基化反应速度,由此证明了过渡态择形在反应中不起主要作用。Jiri^[55] 等在研究结炭对 Si-HZSM-5 的反应活性和选择性的影响时发现,结炭使外表面失活而二甲苯扩散系数不变,对位选择性也不变;而用 Si 改性后,二甲苯扩散系数下降,对位选择性增大。由此得出二甲苯的扩散速率才是对位选择性的决定因素的结论。Kim^[54] 等用 CVD 法以不同硅醇盐改质 HZSM-5,认为对位选择性的提高是由于控制了孔口大小而不是沸石外表面酸位失活的影响。

3.2 沸石外表面强酸位的失活^[23-26, 30, 31, 44, 45, 48-50, 62, 77-86, 124-132]

另有许多研究者认为,对二甲苯是在 ZSM-5 孔道内选择性生成的,异构化反应只在沸石外表面发生。所以对位选择性的提高主要是外表面酸位的失活,从而抑制了一级产物对二甲苯在沸石外表面进一步发生异构化。Yashima^[85]等在研究 Me-MFI 沸石时发现,沸石骨架可引入三价阳离子调节其酸强度,而沸石的有效孔径变化很小,此时对位选择性提高,因此认为在 MFI 型沸石上决定高对位选择性的主要因素是沸石的酸强度,大体积的异构体因过渡态择形性受到抑制。Sang^[30]等合成了具有了层状结构的 ZSM-5 沸石,发现在甲苯转化率相同时对位选择性较大,所以得出对位选择性可通过不改变孔口大小而使外表面的酸位失活来提高的结论。Paparato^[124, 125]、Lonyi^[126]等也持此种观点。同时,也有不少人^[20-22, 38-42, 91-96, 128-130]认为对位选择性是以上两个因素协同作用的结果。运用微分吸附量热技术对反应前后 ZSM-5 沸石催化剂表面酸中心数量、强度及分布进行测定,并结合反应活性数据,可以发现,在酸性 ZSM-5 沸石上,甲苯、甲醇烷基化反应的初级反应产物从沸石孔内扩散出来后,又会在沸石外表面的酸中心上进一步发生异构化。为得到高选择性的对位产物,必须中和沸石外表面的强酸位,以抑制次级异构化。实验表明, Mg 或 P 改性的效果较好^[132]。

4 反应机理^[16, 29, 131-140]

迄今为止,关于甲苯、甲醇环上烷基化反应公认的反应机理首先是甲醇的活化^[16],接着甲醇的活化形式甲氧离子或表面甲氧基进攻弱吸附的甲苯,由于苯环上甲基的诱导作用,环的碱性集中在邻位和对位上,所以亲电试剂 CH_3OH_2^+ 优先进攻这些位置,主要生成邻二甲苯和对二甲苯,间二甲苯较少。对 ZSM-5 沸石结构来说,一级产物中更有利于生成对二甲苯。同时因为扩散限制,体积较小的对二甲苯也更容易从沸石中扩散出来,所以有可能得到高对位选择性的产物。反应历程为:



5 催化剂的失活^[18, 39, 40, 53, 79, 141-145]

任何反应发生在酸性催化剂上,都伴随着结炭而使催化剂逐渐失活。分子筛催化剂因结炭而失活主要有两种方式,一是活性位被覆盖,一是孔口被堵塞。后者包括孔道交叉处被结炭占据,或者反应物分子进不去孔道内而无法发生反应。与其它沸石不同,ZSM-5 沸石抗积炭能力较高,这与它的孔道结构中缺少大的空腔以及酸位密度较低有关^[142, 143]。Ducarme^[18]等在研究不同铝含量、大小和形态对反应活性的影响时发现,减小颗粒大小、增大表面铝浓度,催化剂失活的速率加快。当高压下压缩样品时,结炭失活变慢,认为这是晶内空腔与气相直接接触得较少,限制了结炭前驱体的生长。所以晶内空腔与外表面在沸石失活中起主要作用。Mirth^[53]用 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 处理 HZSM-5 沸石并研究了催化剂失活的影响因素,认为失活是由于体积较大、扩散缓慢的三甲基苯在反应温度下无法脱烷基或离开沸石孔道而造成的。Sotelo^[39]等则研究了 Mg 改性的 HZSM-5 沸石的失活过程,发现在甲苯转化率相同的情况下,失活的催化剂的对位选择性低于新鲜的催化剂。通过热重分析、元素分析、IR 光谱、四丁基胺-TPD 和甲苯吸附-扩散性质测量,认为当开始反应时,结炭主要填充在孔口上,但随着反应的进行,结炭中聚芳烃物种增多,导致沸石孔道结构部分堵塞,扩散路径缩短,产物的对位选择性不高。在研究其失活的动力

学时,发现结炭的前驱体主要是由乙烯转化来的气相烃类化合物,并且甲苯歧化、外表面对二甲苯异构化等副反应比烷基化反应失活得快^[40]。

6 结束语

综上所述,对于在 HZSM-5 沸石催化剂上甲苯、甲醇苯环烷基化生成对二甲苯反应,沸石的孔道孔径大小及外表面酸性位的数量和强度是影响反应活性和对位选择性的主要因素。但对如催化活性位酸强度的作用、沸石孔道的空间限制作用、扩散与次级异构化促进对位选择性的作用等,还有待于今后进行更深入细致地研究。

参 考 文 献

- [1] Tanabe K., Misono M., Ono Y. et al *Stud. Surf. Sci. Catal. (New Solid Acids and Bases)*, **1989**, **51**, 1.
- [2] Corma A. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**, 559.
- [3] Farneth W. E., Gorte R. J. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**, 615.
- [4] Van Santen R. A., Krammer G. J. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**, 637.
- [5] YU Yao-Hua(余耀华) ZHOU Ri-Xin(周日新) YOU Xiao-Zeng(游效曾) *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal.)*, **1982**, **3**(4), 292.
- [6] Cardona-Martinez N., Dumesic J. A. *Adv. Catal.*, **1992**, **38**, 149.
- [7] Kaeding W. W., Young L. B., Chu C. *J. Catal.*, **1984**, **89**, 267.
- [8] ZHOU Jian-Qing(周建清) ZHOU Ri-Xin(周日新) XU Qin-Hua(须沁华) *Kexue Tongbao (Chin. Sci. Bull.)*, **1984**, **89**, 267.
- [9] Derewinski M., Haber J., Ptaszynski J. *Stud. Surf. Sci. Catal. (Structure and Reactivity of Modified Zeolites)*, **1984**, **18**, 209.
- [10] LI Bei-Lu(李北芦), LIANG Juan(梁娟) *Shiyou Huagong(Petrochem. Technol.)*, **1984**, **5**, 317.
- [11] Xie Y. C., Tang Y. Q. *Adv. Catal.*, **1990**, **30**, 1.
- [12] DONG Lin(董林), CHEN Yi(陈懿) *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(2), 250.
- [13] ZHAO Shu-Xuan(赵淑萱) *Tianranqi Huagong(Natl. Gas Chem. Ind.)*, **1987**, **3**, 53.
- [14] Keating W. W. *US 3702886*, **1972**.
- [15] Taylor W. J., Wagman D. D., Williams M. G. et al *J. Res. Nat. Bur.*, **1946**, **37**, 95.
- [16] Chen N. Y., Kaeding W. W., Dwyer F. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**, 6783.
- [17] Young L. B., Butter S. A., Kaeding W. W. *J. Catal.*, **1982**, **76**, 418.
- [18] Ducarme V., Vedrine J. C. *Appl. Catal.*, **1985**, **17**, 175.
- [19] Chen N. Y. *J. Catal.*, **1988**, **114**, 17.
- [20] Fraenkel D., Levy M. *J. Catal.*, **1989**, **118**, 10.
- [21] Beschmann K., Riekert L. *J. Catal.*, **1993**, **141**, 548.
- [22] Bezouhanova C., Dimtrov C., Nenova V. *Appl. Catal.*, **1986**, **21**, 149.
- [23] Chandavar K. H., Hedge S. G., Kulkarni S. B. et al *Stud. Surf. Sci. Catal. (Structure and Reactivity of Modified Zeolites)*, **1984**, **18**, 325.
- [24] Kim J. H., Namba S., Yashima T. et al *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1988**, **61**, 1051.
- [25] Kim J. H., Namba S., Yashima T. *Stud. Surf. Sci. Catal. (Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders)*, **1989**, **46**, 71.
- [26] Yashima T., Sagaguchi Y., Namba S. *Stud. Surf. Sci. Catal. (New Horizons in Catalysis)*, **1981**, **7**, 343.

- [27] Kim J. H., Kunieda T., Mina M. *J. Catal.*, **1998**, **173**, 433.
- [28] Reddy K. M., Sun L., Song C. *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **1998**, **43**(2), 251.
- [29] Kaeding W. W., Chu C., Young L. B. *J. Catal.*, **1981**, **67**, 159.
- [30] Sang L. C., Jin P. T., Young L. W. *Appl. Catal. A*, **1993**, **96**(2), 151.
- [31] Kirisci I., Shimizu S., Kiyozumi Y. et al *Appl. Catal. A*, **1997**, **156**, 335
- [32] Kirisci I., Shimizu S., Kiyozumi Y. et al *Microp. Mesop. Mater.*, **1998**, **21**, 453.
- [33] Vinek H., Derewinski M., Mirth G. *Appl. Catal.*, **1991**, **68**, 277.
- [34] Keading W. W. *US* 4034053, **1977**.
- [35] Chu C. C. *US* 4250345, **1981**.
- [36] Li Y. G., Xie W. X., Yong S. *Appl. Catal. A*, **1997**, **150**, 231.
- [37] LI Shu-Wen(李书纹), WANG Xiang-Sheng(王祥生) *Tianranqi Huagong(Natl. Gas Chem. Ind.)*, **1991**, **16**(6), 3.
- [38] Sotelo J. L., Uguina M. A., Valverde J. L. et al *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, **32**, 2548.
- [39] Sotelo J. L., Uguina M. A. *Appl. Catal.*, **1994**, **114**, 273.
- [40] Uguina M. A., Sotelo J. L., Serrano D. P. et al *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, **31**, 1875.
- [41] Sotelo J. L., Uguina M. A., Valverde J. L. *Rev. R. Acad. Cienc. Exactas Fis. Nat. Madrid*, **1991**, **85**(4), 609.
- [42] Sotelo J. L., Uguina M. A., Valverde J. L. et al *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, **35**, 1300.
- [43] Yashima T., Sagaguchi Y., Namba S. *Stud. Surf. Sci. Catal. (New Horizons in Catalysis)*, **1981**, **7**, 739.
- [44] Wang I., Ay C., Lee B. et al *Appl. Catal.*, **1989**, **54**, 257.
- [45] XU Qin-Hua(须沁华), ZHU Jian-Hua(朱建华), XU Zhuo(徐卓) *Shiyou Xuebao(Shiyou Jiagong)(Acta Petrolei Sinica-Petroleum Processing Section)*, **1988**, **4**(2), 66.
- [46] Halgeri A. B., Borade R. B., Prasada R. *IN* 167297, **1990**.
- [47] Beck J. S., Stern D. L. *WO* 23435, **1997**.
- [48] WANG Gui-Ru(王桂茹), LI Shu-Wen(李书纹), WANG Xiang-Sheng(王祥生) et al *CN* 1110628A, **1995**.
- [49] Das J., Bhat Y. S., Halgeri A. B. *Catal. Lett.*, **1993**, **20**, 349.
- [50] Bhat Y. S., Das J., Rao K. V. et al *J. Catal.*, **1996**, **159**, 368.
- [51] Niwa M., Kato M., Hattori T. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**, 6233.
- [52] Hibino T., Niwa M., Murakami Y. *J. Catal.*, **1991**, **128**, 551.
- [53] Mirth G., Cejka J., Krtil J. et al *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catalysts Deactivation)*, **1994**, **88**, 241.
- [54] Kim J. H., Ishida A., Okajima M. et al *J. Catal.*, **1996**, **161**, 387.
- [55] Cejka J., Zilkov N., Wichterlova B. *Zeolites*, **1996**, **17**(3), 265.
- [56] LI Shu-Wen(李书纹), WANG Xiang-Sheng(王祥生) *Shiyou Xuebao(Shiyou Jiagong)(Acta Petrolei Sinica-Petroleum Processing Section)*, **1989**, **5**(2), 11.
- [57] Keading W. W. *US* 4002698, **1975**.
- [58] Chu C. C. *US* 4152364, **1979**.
- [59] ZHANG Qian-He(张谦和), HE Rui-De(何瑞德), HU Jie-Nan(胡杰南) *Ranliao Huaxue Xuebao(J. Fuel. Chem. Technol.)*, **1994**, **22**, 93.
- [60] Vinek H., Rumlpmayr G., Lercher J. A. *J. Catal.*, **1989**, **115**, 291.
- [61] HUANG Xiu-Yi(黄秀仪) *Shiyou Xuebao(Shiyou Jiagong)(Acta Petrolei Sinica-Petroleum Processing Section)*, **1991**, **7**(1), 55.
- [62] Yankov M., Hamid A., Dimitrov C. *Bulg. Chem. Commun.*, **1992**, **25**(1), 62.
- [63] Cavallaro S., Pino L., Tsiakaras P. et al *Zeolites*, **1987**, **7**, 408.
- [64] Lischke G., Eckelt R., Jerschkewitz H. G. et al *J. Catal.*, **1991**, **132**, 229.

- [65] Suzuki K., Kiyozumi Y., Matsuzaki K. et al *Appl. Catal.*, **1988**, **39**, 315.
- [66] Vedrine J. C., Auroux A., Dejaive P. *J. Catal.*, **1982**, **73**, 147.
- [67] Kawamura T., Abe M., Kimura T. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 10167995, **1998**.
- [68] Faramawy S. *Pet. Sci. Technol.*, **1999**, **17**(3-4), 249.
- [69] Faramawy S., El-Sabagh S. M., Al-Mehbad N. Y. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1999**, **66**(2), 257.
- [70] Vedrine J. C., Auroux A., Bolis V. et al *J. Catal.*, **1982**, **73**, 147.
- [71] Sayed M. B., Vedrine J. C. *J. Catal.*, **1986**, **101**, 43.
- [72] Sayed M. B., Auroux A., Vedrine J. C. *J. Catal.*, **1989**, **116**, 1.
- [73] Coudurier G., Auroux A., Vedrine J. C. et al *J. Catal.*, **1987**, **108**, 1.
- [74] Coudurier G., Vedrine J. C. *Stud. Surf. Sci. Catal. (New Developments in Zeolite Science and Technology)*, **1986**, **28**, 643.
- [75] Erik U., Stein K. *Stud. Surf. Sci. Catal. (Zeolite Science: Recent Progress and Discussions)*, **1995**, **98**, 144.
- [76] Sayed M. B., Auroux A., Vedrine J. C. *Appl. Catal.*, **1986**, **23**, 49.
- [77] LI Guo-Ying (李国英) *Shiyu Huagong (Petrochem. Technol.)*, **1987**, **4**, 275.
- [78] Yamagishi K., Namba S., Yashima T. *Stud. Surf. Sci. Catal. (Zeolites: Facts, Figures, Future)*, **1989**, **49**, 459.
- [79] ZHAN Bi-Zeng (詹必增), HU E (胡 锴), ZENG Zhao-Huai (曾昭槐) *Ranliao Huaxue Xuebao (J. Fuel. Chem. Technol.)*, **1992**, **20**(3), 232.
- [80] Aboul-Gheit A. K., Abdel-Hamid S. M., Emam E. A. *Appl. Catal. A*, **1999**, **179**, 107.
- [81] Nuan J., Croin J., Cunningham J. *J. Catal.*, **1984**, **87**, 77.
- [82] Namba S., Nakanishi S., Yashima T. *J. Catal.*, **1984**, **88**, 505.
- [83] Kim J. H., Namba S., Yashima T. *Zeolites*, **1989**, **11**, 59.
- [84] Namba S., Ohta H., Kim J. H. et al *Stud. Surf. Sci. Catal. (New Frontiers in Catalysis)*, **1993**, **75**, 1685.
- [85] Yashima T., Kim J. H., Ohta H. et al *Stud. Surf. Sci. Catal. (Acid-Base catalysis II)*, **1994**, **90**, 379.
- [86] Kim J. H., Namba S., Yashima T. *Sekiyu Gakkaishi*, **1996**, **39**(2), 79.
- [87] Borade R. B., Malgeri A. B., Prassado Rao T. S. R. *Stud. Surf. Sci. Catal. (New Horizons in Catalysis)*, **1981**, **7**, 851.
- [88] Chen M. C., Chu S. J., Chang N. S. et al *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catalysis)*, **1987**, **38**, 253.
- [89] HUANG Xiu-Yi (黄秀仪), Authouy R. G. *Shiyu Xuebao (Shiyu Jiagong) (Acta Petrolei Sinica-Petroleum Processing Section)*, **1988**, **4**(3), 67.
- [90] Dimitriu E., Hulea V., Naum N. et al *J. Soc. Alger. Chim.*, **1994**, **4**(2), 139.
- [91] XU Hai-Sheng (许海升), WANG Liu-Cheng (王留成), PU Shu-Bin (蒲书斌) et al *Shiyu Xuebao (Shiyu Jiagong) (Acta Petrolei Sinica-Petroleum Processing Section)*, **1995**, **11**(4), 27.
- [92] Xu H., Pu S., Inui T. *Catal. Lett.*, **1996**, **41**, 83.
- [93] Punsupsawat T. *J. Sci. Fac. Chiang Mai Univ.*, **1998**, **25**(2), 124.
- [94] LIU Yang (刘 杨), YAN Ai-Zheng (严爱珍), XU Qin-Hua (须沁华) *Cuihua Xiebao (Chin. J. Catal.)*, **1990**, **11**(4), 305.
- [95] LIU Yang (刘 杨), YAN Ai-Zheng (严爱珍), XU Qin-Hua (须沁华) *Cuihua Xiebao (Chin. J. Catal.)*, **1990**, **11**(4), 328.
- [96] Liu Y., Yan A., Xu Q. *Appl. Catal.*, **1991**, **67**, 169.
- [97] Yashima T., Ahmad H., Yamazaki K. et al *J. Catal.*, **1970**, **16**, 273.
- [98] Yashima T., Yamazaki K., Ahmad H. et al *J. Catal.*, **1970**, **17**, 151.
- [99] Yashima T., Sato K., Hayasaka T. et al *J. Catal.*, **1972**, **26**, 303.
- [100] Ratnasamy P., Bhat R. N., Pokhriyal S. K. *J. Catal.*, **1989**, **119**, 65.

- [101] Kumar R., Ratnasamy P. *J. Catal.*, **1989**, **116**, 440.
- [102] Kumar R., Ratnasamy P. *J. Catal.*, **1989**, **118**, 68.
- [103] Brinen J. L., White M. G. *J. Catal.*, **1990**, **124**, 133.
- [104] Blanco A., Campelo J. M. et al *J. Catal.*, **1992**, **137**, 51.
- [105] Mai Tuyen, Vu Kien Nam, Vu Thu Ha *Tap. Chi. Hea. Hoc.*, **1994**, **32**(2), 13.
- [106] Bautista F. M., Campelo J. M., Garcia A. et al *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1996**, **57**(1), 61.
- [107] Prakash A. M., Chilnkuri V., Satyanarayana V. et al *Micropor. Mater.*, **1996**, **6**(2), 89.
- [108] Blanco A., Campelo J. M., Garcia A. et al *J. Catal.*, **1992**, **137**, 51.
- [109] Imai T., Yasutake S., Tsuknka I. et al *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 9208502, **1997**.
- [110] Benito I., Del Riego A., Martinez M. et al *Appl. Catal. A*, **1999**, **180**, 175.
- [111] Weisz P. B., Frilette V. J. *J. Phys. Chem.*, **1960**, **64**, 382.
- [112] Csicsery S. M. *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS, Monograph, Washinton D. C., **1980**, **171**, 680.
- [113] Weisz P. B. *Pure Appl. Chem.*, **1980**, **52**, 2091.
- [114] Wei J. *J. Catal.*, **1982**, **76**, 433.
- [115] Haag W. O., Lago R. M., Weisz P. B. *Transport and Reactivity of Hydrocarbon Molecules in Shape Selective Zeolites*, *Faraday Discussion Chem. Soc.*, **1982**, **72**, 317.
- [116] Olson D. H., Haag W. O. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **1984**, **248**, 275.
- [117] Derouane E. G. *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catalysis by Zeolites)*, **1980**, **5**, 5.
- [118] Martens J. A., Perez-Pariente J., Sastre E. et al *Appl. Catal.*, **1988**, **45**, 85.
- [119] Mirth G., Lerther J. A. *J. Catal.*, **1992**, **132**, 244.
- [120] Mirth G., Lerther J. A. *J. Catal.*, **1994**, **147**, 199.
- [121] Chen N. Y., Garwood W. E. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1986**, **28**, 185.
- [122] Wei J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, **33**, 2467.
- [123] Bauer F., Dermietzel J., Jockisch W. *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catalysis and Adsorption by Zeolites)*, **1991**, **65**, 305.
- [124] Paparrato G., Moretti E., Gatti G. F. *J. Catal.*, **1987**, **105**, 227.
- [125] Paparrato G. *Stud. Surf. Sci. Catal. (Successful Design of Catalysis)*, **1988**, **44**, 255.
- [126] Lonyi F., Engelhardt J., Kallo D. *Stud. Surf. Sci. Catal. (Zeolites: Facts, Figures, Future)*, **1989**, **49**, 1357.
- [127] ZENG Zhao-Huai(曾昭槐), ZHENG Chao-Wen(郑超文) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chin. J. Chem. Univ.)*, **1987**, **8**(2), 97.
- [128] Sotelo J. L., Uguina M. A., Serrano D. P. et al *An. Quim.*, **1994**, **90**(2), 187.
- [129] Fraenkel D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, **29**, 1814.
- [130] Fraenkel D. *Proc. 8th Intern. Cong. Catal.*, **1984**, **4**, 545.
- [131] Vinek H., Derewinski M., Mirth G. et al *Appl. Catal.*, **1991**, **68**, 277.
- [132] WANG Wen-Yue(王文月), SHEN Jian-Yi(沈俭一), GE Xin(葛 欣) *Ranliao Huaxue Xuebao (J. Fuel. Chem. Technol.)*, **1998**, **26**(4), 303.
- [133] Eder-Mirth G., Lercher J. A. *Recl. Trav. Chim. Pays. Bas.*, **1996**, **115**, 157.
- [134] Lercher J. A., Mirth G., Stockenhuber M. et al *Stud. Surf. Sci. Catal. (Acid-Base Catalysis II)*, **1994**, **90**, 147.
- [135] Georgi V., Marin Y., Abdul H. *Appl. Catal.*, **1993**, **94**, 117.
- [136] ZHANG Xiao-Dong(张晓东), LI Yu-Guang(李玉光), ZENG Zhao-Huai(曾昭槐) *Huaxue Wuli Xuebao (Chin. J. Chem. Phys.)*, **1993**, **6**(1), 6.
- [137] Ivanova I. I., Corma A. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**, 547.
- [138] Niwa M., Kunieda T., Kim J. H. *ACS Symp. Ser.*, **2000**, **738**(Shape-selective catalysis), 181.

- [139] CAI Jian-Jian (蔡健健), LIU Dan-Chu (刘旦初), ZHENG Sheng-An (郑绳安) *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal)*, **1988**, **9**(3), 274.
- [140] Eder-Mirth G., Wanzenbock H., Lercher J. A. *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catalysis by Microporous Materials)*, **1995**, **94**, 449.
- [141] Mantha R., Bhatia S., Rao M. S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, **30**, 281.
- [142] Guiser M., Magnoux P. *Appl. Catal.*, **1989**, **54**, 1.
- [143] Bibby D. M., Howe R. F., McLella G. M. *Appl. Catal. A*, **1992**, **93**, 1.
- [144] Johnson D. L., Tinger R. G., Ware R. A. et al *WO 20360*, **2000**.
- [145] Hashimoto K., Masuda T., Mori T. et al *Chem. Eng. Sci.*, **1988**, **43**(8), 2275.

Benzene Ring Alkylation of Toluene with Methanol over Modified ZSM-5 Type Zeolites

GE Xin WANG Wen-Yue SHEN Jian-Yi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Lab of Mesoscopic Materials and Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093)

A review is presented on benzene ring alkylation of toluene with methanol for *p*-xylene synthesis over modified ZSM-5 type zeolites in the last 30 years. There are appropriate channel structure and certain surface acidity in modified ZSM-5 type zeolites. The results showed that the surface acidity is of important to increase the reaction catalytic activity. The reaction mechanism is also evaluated. Total of 145 references is involved.

Keywords: ZSM-5 type zeolites surface acidity toluene methanol
benzene ring alkylation