

文章编号: 1001-3555(2021)02-0188-12

## 甲苯 - 甲醇侧链烷基化合成苯乙烯的研究进展

侯振江<sup>1</sup>, 赵 鹞<sup>1\*</sup>, 董 鹏<sup>1</sup>, 李 宁<sup>1</sup>, 李贵贤<sup>1</sup>, 沈俭一<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 南京大学 化学化工学院, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 甲苯 - 甲醇侧链烷基化合成苯乙烯具有极高的工业应用前景和学术研究意义. 我们介绍了甲苯与甲醇侧链烷基化反应制苯乙烯的课题背景, 总结了改性 X 型分子筛、复合型分子筛、多孔碳和金属氧化物以及其它类型催化剂在甲苯 - 甲醇侧链烷基化反应中的应用状况, 分析了其反应机理及甲醛深度分解的原因以及目前催化剂的不足, 并提出了可能的改进方案. 最后对该领域的今后研究重点进行了展望, 为提升甲苯与甲醇侧链烷基化催化剂的活性、选择性及使用寿命等相关研究提供参考.

**关键词:** 甲苯; 甲醇; 苯乙烯; 甲醛; 侧链烷基化反应; 烷基化催化剂

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2021.02.010

苯乙烯是一种重要的化工原料, 可用于生产多种聚合物, 包括聚苯乙烯(PS)、可膨胀聚苯乙烯(EPS)、丁苯橡胶(SBR)、丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯(ABS)热塑性塑料、苯乙烯 - 丙烯腈(SAN)和其他工业树脂, 全球苯乙烯的年消费量约为  $3 \times 10^7$  t<sup>[1-2]</sup>. 苯乙烯的主要生产方法是乙苯脱氢法, 然而乙苯脱氢法反应温度高(500~650 °C), 蒸汽消耗量大、工艺流程长, 催化剂易失活, 同时原料的有毒性质会导致环境污染<sup>[3]</sup>. 上世纪 60 年代 Sidorenko 等<sup>[4]</sup>首次发现甲苯 - 甲醇在 CsX 分子筛上可以反应生成苯乙烯, 该工艺过程具有很好的工业应用前景. 在早期研究中, 通常认为侧链烷基化是在固体碱催化剂上进行, 而近期的研究表明, 甲苯的侧链烷基化是一种酸碱协同催化过程, 催化剂需要在酸度和碱度之间保持协调才能获得最佳反应结果. 过多的酸量会导致甲苯环上直接甲基化、强酸度会加快甲醇的脱水速度; 而过强的碱性则会促进甲醇分解为一氧化碳和氢气、不利于苯乙烯的生成. 随着大量研究人员的深入研究和现代分析技术的不断提升, 对于甲苯 - 甲醇侧链烷基化反应催化剂酸性中心和碱性中心的精准调控、开发新型催化剂材料、应用量子化计算等方面都取得了一定的研究进展, 有效推进了该工艺的技术进步. 已经发

现基于 Cs 改性的 X 分子筛催化剂上的侧链烷基化活性较高, 同时该催化体系受碱金属的交换度、前体种类和负载方法等的影响较大. 比如, 甲苯的环烷基化或侧链烷基化在很大程度上取决于交换程度, 而不同的前体和负载方法经常会影响碱金属的形态. 另外, 相比较于单一碱金属催化剂, 复合碱金属改性的催化剂一般表现更优, 比如含有 MeOH 脱氢组分的复合催化剂可以有效提高苯乙烯的选择性<sup>[5]</sup>. 美国 Exelus 公司于 2007 年成功开发了具有优化孔道结构及含有较多碱性活性中心的新型沸石材料催化剂, 并与反应工程和工艺设计等策略相结合, 有效提高甲苯 - 甲醇侧链烷基化的反应效率. 该公司还进行了放大实验, 在高 1 m 的反应器中进行催化剂寿命测试, 成功达到 1000 h 以上<sup>[6]</sup>.

我们从热力学角度分析了甲醇深度分解的原因, 讨论了甲苯侧链烷基化的反应机理. 基于反应机理, 分别从改性 X 型分子筛催化剂、复合型分子筛催化剂、多孔碳和金属氧化物等负载型催化剂、其它类型催化剂等方面总结了催化剂的最新进展, 并着重分析了催化剂失活的原因及改善方法, 以期对甲苯 - 甲醇侧链烷基化合成苯乙烯反应的相关后续研究工作提供一定的便利.

收稿日期: 2020-10-20; 修回日期: 2020-12-30.

基金项目: 国家自然科学基金(21763016)(National Natural Science Foundation of China(21763016)).

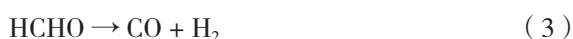
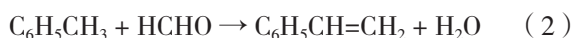
作者简介: 侯振江(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为工业催化, E-mail:1016420720@qq.com(Hou Zhen-jiang(1996-), male, Postgraduate, Research direction is industrial catalysis, E-mail:1016420720@qq.com).

\* 通讯联系人, E-mail: yzhao@lut.edu.cn.

## 1 反应机理及原因分析

烷基化反应是酸碱催化反应, 催化剂的酸碱性对于甲苯-甲醇烷基化反应产物具有极大的影响. 甲苯-甲醇烷基化反应可以发生苯环的烷基化进而生成二甲苯或者侧链烷基化生成苯乙烯. 目前的研究已经证实, 在酸性催化剂上甲苯和甲醇主要发生苯环的烷基化, 而在碱性催化剂上主要发生侧链的烷基化, 但根据催化剂酸碱性的强弱上述两类反应也可能同时进行. Palomares 等<sup>[7]</sup>发现, 锂和钠改性的分子筛作为催化剂主要产物是二甲苯, 活化的是甲苯的苯环; 钾改性的分子筛, 由于有适中的碱性, 此时的产物既有二甲苯也有苯乙烯<sup>[8]</sup>; 而铷和铯改性的分子筛, 其碱性较强, 此时生成的主要是苯乙烯, 活化的是甲苯的侧链.

二十世纪 60 年代 Sidorenko 等<sup>[4]</sup>首次提出了 CsX 分子筛催化剂上甲苯-甲醇反应生成苯乙烯的反应机理, 研究发现首先甲醇脱氢转化为甲醛, 然后甲醛与甲苯反应生成苯乙烯. 近年来研究人员对甲苯-甲醇侧链烷基化的反应机理已进行了大量研究<sup>[9]</sup>, Unland<sup>[10]</sup>在 CsX 分子筛上进行甲苯与甲醇烷基化反应过程中检测到吸附态甲醛, 这个现象与认为甲醛是侧链烷基化的主要物种的观点基本一致. 目前比较认同的甲苯侧链烷基化反应过程<sup>[11-14]</sup>大致分为以下两步: 第一步是甲醇碱性中心上发生脱氢反应生成甲醛, 此时甲醛为吸附态, 由于吸附作用使甲醛变得更加稳定, 该过程为速控步骤已经被较详细研究并报道<sup>[15-16]</sup>; 第二步是由吸附在催化剂酸中心上甲苯的甲基被活化, 进而与吸附态的甲醛发生反应生成吸附态的苯乙烯. 除此以外, 还可能发生副反应. 主反应和部分副反应可表示如下<sup>[17]</sup>:



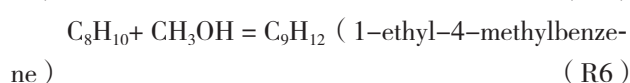
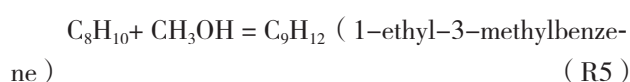
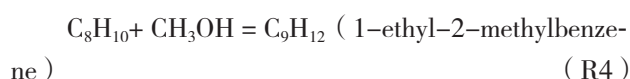
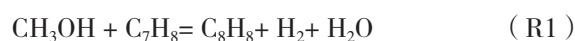
石河子大学的汪洋<sup>[18]</sup>通过量子化学、密度反函数理论、构建模型等方法, 对该反应进行了更深入的研究, 作者认为第一步是生成苯乙醇的反应(甲苯和甲醛反应), 第二步是生成苯乙烯和水分子(苯乙烯分子内脱水). 并利用 DFT-D3 方法<sup>[18]</sup>分析得出苯乙醇分子内脱水是整个反应的控速步骤. 还有研究者的观点<sup>[19]</sup>与上述不同, 认为甲苯在负载

铯离子的 X 型分子筛上形成苄基自由基, 再与甲基自由基反应生成苯乙烯, 故认为该过程是按自由基机理进行. Hattori 等<sup>[20]</sup>对苯乙烯与甲醇和苯乙烯与氢气的反应进行研究, 认为苯乙烯与甲醇发生氢转移是乙苯的主要生成途径, 而通过苯乙烯与氢气的氢化反应生成的乙苯量很少.

目前研究者对甲苯-甲醇侧链烷基化的反应机理仍然没有形成共识, 存在着不同的意见, 但被大多数学者接受的观点是: 甲苯-甲醇侧链烷基化反应是在催化剂酸碱中心共同协调作用下完成的, 催化剂的碱中心可以使甲醇脱氢形成活性中间体甲醛, 催化剂的酸性中心使甲苯的甲基被活化, 催化剂中的酸碱中心分布在分子筛催化剂的孔道和表面, 并且它们的距离很近, 有利于烷基化的进行. 这给我们的启示是碱性中心确实对于该反应起到关键作用, 其对以后研究甲醇深度分解的原因及开发高性能催化剂具有重要的指导意义.

反应过程伴随着众多的副反应, 其中甲醇分解、苯乙烯加氢、原料积碳等副反应使得甲苯-甲醇侧链烷基化合成苯乙烯的过程成为一个复杂的反应体系<sup>[21-23]</sup>. 对该反应体系进行系统地热力学分析, 既是研究反应工艺和反应中间过渡态的基础, 同时也是实现工业化的先决条件. 中国科学院山西煤炭化学研究所宋兰兰等<sup>[24]</sup>对甲苯-甲醇侧链烷基化反应热力学进行了研究, 借助 Matlab 软件对每个副反应进行了热力学计算.

将甲苯-甲醇侧链烷基化反应分解为 9 个独立反应, 反应方程式如下:



通过对 9 个独立反应不同温度下平衡常数的计算(如图 1 所示<sup>[24]</sup>), 可得大部分的反应平衡常数大于 1, 反应可以自发进行. 甲苯与甲醇反应生成苯乙

烯主反应 R1 的平衡常数随温度升高而增大, 而只有少数的副反应平衡常数随温度的升高而增大, 因而理论上升高温度可能会降低副反应发生的概率而有利于主反应生成苯乙烯的进行. 但研究表明<sup>[25]</sup>, 即使温度升高至 727 °C 左右, 甲苯的转化率依然很低, 这主要是由于甲醇分解的副反应更加剧烈, 而造成甲醇不能有效与甲苯进行反应.

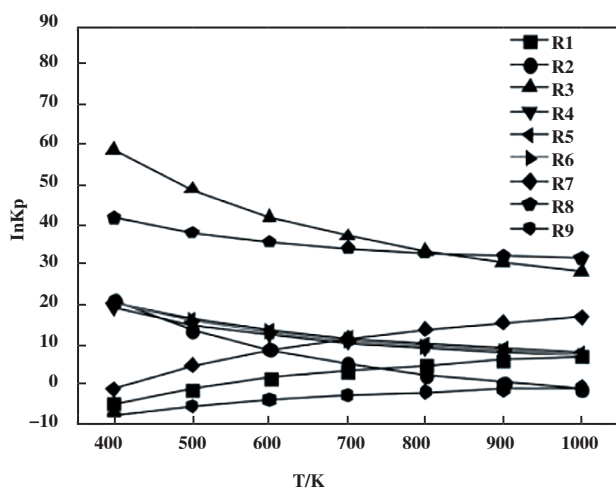


图 1 不同反应温度下各独立反应平衡常数<sup>[24]</sup>

Fig.1 Equilibrium constant of each independent reaction at different reaction temperatures<sup>[24]</sup>

通过对甲醇脱氢生成甲醛的热力学研究<sup>[24]</sup>发现, 其反应平衡常数随温度变化比较大: 在反应温度 127 °C 时, 平衡常数很小 ( $K \ll 1$ ), 因而反应基本不会发生; 但在 427 °C 时反应平衡常数接近 1, 表明该条件下平衡转化率可以达到 50% 左右<sup>[21,24]</sup>. 同时, 由热力学理论可知, 甲苯与甲醛生成苯乙烯的反应平衡常数相对较高, 可以自发进行, 所以甲苯-甲醇侧链烷基化反应的首要任务是活化甲醇生成甲醛. 然而, 甲醇分解的副反应平衡常数远高于甲醇脱氢生成甲醛的反应, 而且甲醛极不稳定、极易分解.

综上所述, 甲醇完全脱氢的副反应从热力学理论上讲比甲醇脱氢生成甲醛更加容易, 但是高温下甲醇会面临深度分解的问题. 因此, 温度调节可能并不是提高甲醇利用率及甲苯转化率的最有效方法, 需要开发能够高效使甲醇生成甲醛且迅速使甲醛和甲苯发生侧链烷基化反应的高选择性、高活性催化剂. 其次, 甲醛极不稳定、极易分解, 如果直接使用多聚甲醛替换甲醇作为反应物, 在一定温度下能控制甲醛浓度保持在某一范围且稳定的放出

(持续的低浓度甲醛), 其可能会对该反应有所改善.

## 2 反应的研究进展

通过以上分析可知, 开发性能优异催化剂是甲苯-甲醇侧链烷基化反应高效进行的关键, 而具有适宜酸碱结构的催化剂才可能发挥优良的催化性能. 研究表明该反应过程中起关键作用的应是催化剂的碱中心<sup>[25]</sup>, 为了能使甲醇分解成甲醛等中间体进而和活化后的甲苯反应, 催化剂应该拥有足够的强碱中心. 同时, 具有一定空间结构的催化剂(如分子筛催化剂)也要具有适宜的酸中心<sup>[26-27]</sup>, 以此来生成活化态的甲苯. 具有不同空间构型、不同组分的分子筛类催化剂会对甲苯侧链烷基化有着不同的作用<sup>[28]</sup>. 下面从不同元素改性的 X 型分子筛催化剂、复合型分子筛催化剂、多孔碳和金属氧化物类负载型催化剂、其它类型催化剂等多个方面对近年来国内外的研究进展进行综述和分析.

### 2.1 改性 X 型分子筛催化剂

甲苯-甲醇侧链烷基化反应需要催化剂的酸中心与碱中心协同催化, 同时还需具有一定的择形效应, 因而碱性金属改性的硅铝酸盐分子筛可能是其理想的催化剂<sup>[29]</sup>. Wendi 等<sup>[30-31]</sup>对 Cs 离子交换的 X、Y、L、 $\beta$  等多种分子筛催化剂上甲苯侧链烷基化的反应进行研究, 结果发现 X 和 Y 型分子筛的催化活性要高于 L 和  $\beta$  分子筛. 之后的大量研究已确认改性后的 X 型分子筛催化性能相对于其它催化剂材料有更好表现, 因而 X 型分子筛是甲苯侧链烷基化反应已公认最优的催化剂载体.

**2.1.1 碱金属改性 X 型分子筛催化剂** 对于不同碱金属阳离子改性的催化剂催化性能, 研究者对其进行了细致地研究. Sefick 等<sup>[30]</sup>通过对不同碱金属阳离子的研究, 发现反应中间体、副反应、反应的空间构型可能是由碱金属阳离子控制的过程. Barthomeuf<sup>[32]</sup>计算了碱金属阳离子改性分子筛的电负性, 研究发现电负性大于 3.6 时, 侧链烷基化为主要反应, 而电负性小于 3.6 时, 以苯环烷基化为主. 一些文献已经确认, 不同碱金属改性的 X 型分子筛其侧链烷基化的活性顺序也不同, 为  $CsX > RbX > KX > NaX \approx LiX$ , 其中 NaX 和 LiX 沸石对于侧链烷基化反应的活性均较低, 主要发生苯环上的烷基化反应, 由此可得 X 型分子筛上侧链烷基化反应活性顺序与相应的碱金属离子半径大小次序基

本一致<sup>[33]</sup>。Song 等<sup>[34]</sup>研究发现碱金属离子交换度较高时, 催化剂表面酸性降低, 而碱性大幅提升, 从而可以提供一个适宜甲苯侧链烷基化发生的条件。Itoh 等<sup>[33]</sup>研究发现当碱金属阳离子能够进入分子筛催化剂的孔道时, 可以更好地为反应提供碱性的条件, 同时限制甲苯分子在分子筛孔道内的副反应。

碱金属阳离子改性后的 X 分子筛对于甲苯-甲醇侧链烷基化反应催化性能会有明显的提高, 但单一碱金属交换依然存在许多问题。比如, 单一催化剂可能碱性过强或酸性过强等; 由于只有单一组分, 催化剂的酸碱调控变得困难。为了进一步提高侧链烷基化活性和选择性, 同时引入强弱不同的多组分碱性位或酸性位对催化剂性能可能会带来更好的效果。对于 KX 催化剂分子筛, 当 K 离子的离子交换度升高时, 随着催化剂的碱中心增强甲苯侧链烷基化的活性将随之提高, 但碱性中心增至一定程度时甲醛分解会加剧<sup>[35]</sup>, 此时若要进一步提高催化剂性能则可以通过添加第二种催化剂助剂来精确调节酸碱性<sup>[36-37]</sup>。向 K 离子交换的 X 型分子筛中加入 KOH 则苯乙烯和乙苯的收率显著提高, 但产物中 CO 含量增加, 同时降低了苯乙烯的选择性。Jiang 等<sup>[38]</sup>通过对比 KCsX 与 KX、CsX 的催化性能, 发现甲醇的利用率较单一组分时上升了 23%, 由此可以看出经过加入一些组分来精确调控酸碱性可以使催化活性显著提高。向 K 离子交换的 X 型分子筛分别引入  $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cs^{+}$ , 研究发现  $Cs^{+}$  引入后会使得甲醇转化率有一定提高, 而  $Mg^{2+}$  的引入会使催化剂表面的碱性过度增强, 使甲醇深度分解为 CO 或  $CO_2$ , 进而导致反应活性中间体甲醛不能参与反应, 苯乙烯选择性降低。 $Zn^{2+}$  与  $Mg^{2+}$  引起的效果基本一致<sup>[39]</sup>。

通过以上讨论, 碱金属改性的 X 催化剂上的侧链烷基化活性受碱金属的交换度影响, 此外, 复合碱金属改性的催化剂表现出优于单一碱金属改性的催化剂的催化性能。

**2.1.2 碱土金属和稀土金属改性 X 型分子筛催化剂** 碱土金属和稀土金属也是常用的碱性改性剂。研究者采用水磨混合法<sup>[40]</sup>合成碱土金属氧化物改性的 KX 分子筛催化剂并用于甲苯-甲醇侧链烷基化反应, 比较了  $BeO$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$  等一系列碱土金属氧化物, 发现  $MgO$  的效果最好, 反应活性最高。加入这些碱土金属氧化物可以覆盖 K 离

子交换的 X 型分子筛上的强碱中心, 从一定程度上抑制甲醛的分解, 而且可以中和催化剂上的酸中心以降低苯环烷基化反应的发生, 最终使得甲苯侧链烷基化反应的总选择性明显提高。王宇红等<sup>[41]</sup>通过浸渍法向 KX 分子筛引入了 La 和 Ce 等稀土元素, 稀土元素的引入不仅可以克服分子筛骨架脱铝, 还可通过中和电荷来有效降低酸中心的数量, 进而有效提高甲苯侧链烷基化的总收率和保持催化剂的稳定性。结果表明, 单金属 KX 分子筛催化剂催化的甲苯侧链烷基化总收率为 19.9%, 引入 0.5% (质量分数) 的 La 或 1.0% (质量分数) 的 Ce, 总收率可分别提升至 26.0% 和 23.7%。

**2.1.3 硼和磷及过渡金属改性 X 型分子筛催化剂** Alabi 等<sup>[42]</sup>首次将硼酸锆和硼酸锌引入分子筛催化剂, 大幅提高了甲苯侧链烷基化的活性和苯乙烯的选择性。实验表明, 将 10% 的硼酸锆引入 CsX 分子筛具有最高的活性, 在 410 °C、甲醇与甲苯的摩尔比为 1/6 时, 甲苯转化率比单金属 CsX 分子筛提高了近两倍, 苯乙烯的选择性大幅提高至 93.2%。向离子交换的 X 型分子筛中加入磷酸或硼酸能够很好地提高甲苯侧链烷基化的选择性。Manivannan 等<sup>[43]</sup>将 RbX 分子筛引入硼进行改性, 发现其可以有效提高苯乙烯选择性, 原因可能是硼组分中和一定量的催化剂碱中心, 有效地促进了甲醇向甲醛转化, 抑制甲醇脱氢生成氢气, 从而减少苯乙烯和氢气发生反应, 有效提高了苯乙烯的选择性。有研究表明用浸渍法负载硼酸和 KOH 的 CsX 催化剂, 不仅能够有效改善甲苯侧链烷基化的总收率还可以提高苯乙烯的选择性。但是 Cs 盐成本过高, 为了降低成本, 研究人员通常使用硼和钾同时改性 KX 沸石分子筛<sup>[44]</sup>。硼酸使得 KX 沸石中的总酸性增加从而促进甲苯侧链烷基化的进行, 含有钾的化合物通常具有良好的可溶性, 能让  $K^{+}$  进入孔道内部, 而硼酸和 KOH 可以形成碱性比 KOH 弱的硼酸盐, 不仅可以促进甲醇催化脱氢而且不会因为碱性太强使得甲醛分解, 进而有效提高甲苯侧链烷基化的选择性。还有研究人员使用  $CaO$  化合物及硼酸共同对 KX 分子筛催化剂进行改性, 也得到了很好的结果, 苯乙烯的选择性提升至 80% 以上, 甲苯侧链烷基化的总收率大约在 95% 左右<sup>[45]</sup>。采用不同的碱土金属化合物和硼酸对 KX 分子筛催化剂进行改性时, 碱土金属氧化物的溶解性极差, 这些难溶的碱土金属化合物可以附着在催化剂表面

以减弱分子筛催化剂表面过强的碱性,同时还可中和一部分表面酸性中心,由此得到适宜的酸碱度,减少副反应的发生<sup>[46]</sup>.研究人员<sup>[47]</sup>采用浸渍法将 Cu 和 Ag 分别浸渍在含有 B 的 CsX 分子筛催化剂上,提高了甲苯侧链烷基化的活性.也有研究人员<sup>[48]</sup>通过向含有氧化铯的 CsX 中加入  $ZrB_2O_5$ ,使得原催化剂表面分散度大幅提高,加快了甲醇转化为甲醛的速度,同时还相对减少了苯乙烯的加氢反应,从而甲苯转化率有了一定的提高,苯乙烯收率大幅提高.也有研究人员使用多个组分改性 X 型分子筛<sup>[49]</sup>,Liu<sup>[50]</sup>用浸渍法在 X 型沸石分子筛采用 CsOH 和  $BPO_4$  共同浸渍,最后再用硝酸铜溶液进行处理.制备的催化剂效果较好,在甲苯与甲醇的摩尔比为 1/1.75、温度为 427 °C 时,甲苯的转化率达到 26%,侧链烷基化的总选择性达到了 80% 以上,苯乙烯的选择性达到了 33% 左右.研究表明<sup>[51]</sup>,过强的碱性促进甲醇分解,而引入硼和磷可以中和过强的碱性,进而减少副反应,使得甲苯-甲醇侧链烷基化选择性和活性得以提高.还有研究发现向 CsX 催化剂中加入  $Cu^{2+}$  或  $Ag^+$ ,可以有效促进甲醇的脱氢,但乙苯为该反应的全部产物;当引入  $Li^+$  时,能够使某些过强碱中心降低而使酸中心提高,从而限制活性中间体甲醛的分解,进而提高甲苯侧链烷基化的进行.

## 2.2 复合型分子筛催化剂

双沸石分子筛催化剂在酸碱调控上有一定的优势,同时也可通过不同的孔道体系对产物选择性进行一定的调控.据文献报道,X/ZSM-5 双分子筛催化剂的活性要比单一组分的分子筛催化剂高<sup>[52]</sup>,将硼浸渍改性的 KX 分子筛催化剂和钾离子交换后的 K-ZSM-5 分子筛催化剂进行机械混合,所得到的催化剂性能更加优良,在温度 400 °C、甲醇与甲苯摩尔比为 5/1 时,甲苯的转化率提升至 32%,总收率提升至 26%,苯乙烯的选择性也有一定的提高.文献中也对硼改性的 KX 分子筛与碱土金属氧化物改性的 ZSM-5 分子筛进行机械混合,获得的复合型分子筛催化剂催化性能有所提高,不同碱土金属氧化物改性的多组催化剂比较,其中含 CaO 的金属氧化物分子筛催化剂机械混合后效果最好,总选择性达到了 98% 以上,苯乙烯的选择性占侧链烷基化 98.5%.这种双沸石分子筛催化剂在酸碱调控上有一定的优势,其可以调控 KX 分子筛催化剂上的酸碱中心,因而更有利于甲苯与甲醇侧链烷基化进

行.还有研究者<sup>[53-54]</sup>用三乙胺做模板剂采用水热法合成复合碱性分子筛催化剂(含 ZSM-5、 $AlPO_4-5$ 、Mg).在甲醇与甲苯的摩尔比为 5/1、温度为 425 °C 时,含有 1.5% Mg 的 ZSM-5 与  $AlPO_4-5$  的复合型分子筛催化剂能够很好地提高甲苯侧链烷基化的活性,催化剂具有良好的抗结焦能力<sup>[55]</sup>.Li 等<sup>[56]</sup>通过研究提出了甲醇脱氢与甲苯侧链烷基化偶联的新策略,实现甲醇和甲苯高效转化为苯乙烯和乙苯.其设计了一系列 CsX 与多种催化剂相结合的复合催化剂.研究发现,甲醇脱氢催化助剂(比如硼酸钠( $Na_2B_4O_7$ )和  $CuO/SiO_2$  等)的引入可以有效提高甲苯与甲醇侧链烷基化反应中苯乙烯和乙苯的收率.

## 2.3 多孔碳、金属氧化物等负载型催化剂

研究表明分子筛骨架载体并不是甲苯甲醇侧链烷基化的必需条件,其他载体负载的催化剂也可以有效催化侧链烷基化反应<sup>[57]</sup>.Wieland 等<sup>[36]</sup>研究发现,将 Cs/微孔碳催化剂引入硼组分会在甲苯-甲醇侧链烷基化过程中体现出一定的活性,硼元素的引入能够提高侧链烷基化的收率.无定型多孔氧化镁载体由于具有较强的碱性,在甲苯侧链烷基化的过程中也表现出一定的活性.Jiang 等<sup>[58]</sup>将 MgO 高分散在介孔材料中,采用了微波加热的方法制得介孔 Silicalite-1 负载 MgO 催化剂,该催化材料对甲苯甲醇侧链烷基化的催化活性有明显提高.田晓龙等<sup>[59]</sup>以有序介孔碳(OMC)、ZSM-5 分子筛、活性炭、MCM-41 分子筛作为载体,用浸渍法浸渍相同量的铯和硼制备 CsB 负载型催化剂,研究发现,催化剂不同,甲苯-甲醇侧链烷基化反应的活性不同,其中以有序介孔碳 OMC 负载的 CsB 活性最高,侧链烷基化反应的总收率达到了 35% 左右.研究者<sup>[60]</sup>对 Mg-TiO<sub>2</sub>、MgO、CaO-TiO<sub>2</sub>、NaOH-SiO<sub>2</sub> 等一系列金属氧化物做了研究,发现 CaO-TiO<sub>2</sub>、Mg-TiO<sub>2</sub> 由于具有合适的酸碱中心从而在甲苯和甲醇侧链烷基化反应中显示了较好的催化活性.Salaeva 等<sup>[61]</sup>采用溶胶凝胶法制备了介孔三元氧化物( $IA$ )<sub>x</sub>( $IIA$ )<sub>y</sub>AlO<sub>2</sub> 材料,作为催化剂用于甲苯甲醇烷基化反应,由于该催化剂同时具有弱碱位和极强碱性位,从而使反应产物同时含有二甲苯和乙苯(弱碱性更偏向于苯环的烷基化而强碱位偏向于侧链烷基化).Korwar 等<sup>[62-63]</sup>制备了镁和铝不同比例的铝镁水滑石材料,在甲苯甲醇反应中铝镁水滑石材料的催化性能优于铜铝、镍铝、锌铝、钴铝等催化剂,在甲醇/甲苯比为 1、温度 400 °C 条件下,镁与铝的比

值为 3 时, 甲苯的转化率有了大幅提高(达 48.7%), 苯乙烯的选择性为 6.8%, 乙苯的产率为 31.9%。进一步研究发现, Al 含量减少, 苯乙烯的选择性会升高。

#### 2.4 其它类型催化剂

Wang 等<sup>[64]</sup>以铝和胺为原料、聚合物作为模板剂合成了一系列新型酸碱催化材料, 其中以二乙胺为氮源合成的 Cat-NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 材料表现出最好的催化活性, 在温度 424 °C、甲苯/甲醇摩尔比 5 时, 产物中苯乙烯选择性达到了 97.6%。Yi 等<sup>[65]</sup>通过聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)将 IM-5 沸石(由特殊的 2D 10-MR 通道系统组成, 并组成较大的内部 3D 腔体, 同时具有强酸度以及优异的水热稳定性和催化裂化活性)晶体外表面的电荷逆转为正电荷, 诱导介孔 SiO<sub>2</sub> 层的定向自组装, 制备一种核壳杂化结构 H-IM-5@meso-SiO<sub>2</sub> 催化剂材料。最终提高目标产物的选择性。Yu 等<sup>[55]</sup>发现通过磨煤机上球磨后

的 CsX 分子筛催化剂的活性位数量明显增加, 从而显著提高甲苯侧链甲基化反应的活性位点。在球磨过程中, 表面 Cs<sub>2</sub>O 颗粒进一步与沸石相互作用, 产生新的碱性基; 由于 Si-O-Cs 和 Al-O-Cs 的存在, 使得铯的分布更加均匀。这些发现为提高沸石的碱性提供了一种新的途径。

表 1 是不同催化剂在甲苯侧链烷基化反应中的性能综述。其中 Cs 基催化剂中性能较优的是 ZrB/CsX 催化剂, 在甲苯与甲醇摩尔比为 6 : 1、反应温度 410 °C 时, 苯乙烯的选择性达到了 93.2%, 但甲苯转化率仅有 3.1%。其他催化剂中性能较优的有 Cat-NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 催化剂, 甲苯与甲醇摩尔比为 5 : 1、反应温度为 400 °C 时, 苯乙烯的选择性达到了 97.6%。Mg/Al LDHs 催化剂在甲苯与甲醇摩尔比为 1 : 1、反应温度为 350 °C 时, 甲苯转化率达到 48.7%, 但苯乙烯的选择性仅有 6.8%。

表 1 不同催化剂在甲苯侧链烷基化反应中的性能汇总

Table 1 Summary of performance of different catalysts in toluene side chain alkylation

Catalyst	Molar ratio		T/°C	WHSV /(h <sup>-1</sup> )	X/%		SST /%	SST+EB /%	Refs.
	Toluene/methanol				methanol	toluene			
ZrB/CsX	6 : 1		410	1	45.2	3.1	93.2	99.4	[ 42 ]
MoO <sub>2</sub> /CsX	1 : 1		410	0.48	25.3	1.9	79.2	-	[ 45 ]
ZnO/CsX	1 : 1		410	0.48	42.4	4.6	76.1	-	[ 45 ]
CuO/CsX	1 : 1		410	0.48	5.4	2.3	59.0	-	[ 45 ]
CsX	6 : 1		425	2	41.9	2.3	39.8	65.1	[ 7 ]
ZrB <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CsX	1 : 2		410	1	-	5.4	37.2	-	[ 48 ]
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /CsX	5 : 1		425	1	84.1	-	36.5	92.8	[ 64 ]
BPO <sub>4</sub> /CsX	3 : 1		435	2	-	9.6	35.9	59.0	[ 44 ]
RbX	3 : 1		420	2	40.1	1.8	28.3	57.4	[ 7 ]
ZnKX	1 : 2		450	0.5	-	11.0	23.0	88.0	[ 34 ]
ZnO/Cs <sub>2</sub> O-CsX	1 : 1		410	0.48	40.1	7.0	19.0	-	[ 45 ]
KX	3 : 1		420	2	40.3	4.7	18.8	51.7	[ 34 ]
KCsX	3 : 1		415	2	35.1	-	12.5	96.9	[ 38 ]
KRbCsX	3 : 1		415	2	49.5	-	10.5	95.8	[ 38 ]
BaO/NaX	3 : 1		450	2	-	18.1	8.0	54.0	[ 40 ]
SrO/CsX	3 : 1		450	2	-	20.1	8.0	38.0	[ 40 ]
Cs <sub>2</sub> O/CsX	1 : 2		425	2	-	8.6	7.7	85.5	[ 55 ]
MgO/KX	1 : 1		429	4	61.0	-	6.5	16.3	[ 40 ]
Cat-NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	5 : 1		400	2	45.9	-	97.6	97.6	[ 64 ]

续表 1

Catalyst	Molar ratio	T/°C	WHSV (/h <sup>-1</sup> )	X/%	X/%	SST /%	SST+EB /%	Refs.
	Toluene/methanol			methanol	toluene			
CsX-(Cu-ZSM-5)	6 : 1	430	2	59.1	2.9	65.3	94.4	[ 56 ]
Cat-NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	5 : 1	400	2	30.9	-	56.8	75.5	[ 64 ]
CsX-CuO/SiO <sub>2</sub>	6 : 1	430	2	76.0	3.3	39.1	98.3	[ 56 ]
KX/KZSM-5	5 : 1	420	1	68.0	21	23.8	95.2	[ 37 ]
MgO	1 : 1	300	1.3	-	10.6	19.8	94.3	[ 65 ]
Co/Al LDHs	1 : 1	300	1.3	-	25.1	-	60.7	[ 55 ]
Mg/Al LDHs	1 : 1	350	1.3	-	48.7	6.8	38.7	[ 55 ]

### 3 催化剂失活问题分析及建议

近年来研究人员对甲苯-甲醇侧链烷基化合成苯乙烯反应的催化剂做了大量研究,取得了一些研究成果,对于提高苯乙烯选择性和甲苯转化率有一定的效果,然而目前报道的催化剂大多稳定性差,失活现象严重.在反应过程中,造成催化剂失活的主要原因是积炭和水热稳定性问题,而后者是难点<sup>[66]</sup>.积炭失活尚可以通过工艺改进进行再生处理,而水热失活则是由结构破坏引起,即使再生后催化剂的活性也基本不能恢复.

#### 3.1 催化剂的积炭失活

积炭失活是烷基化反应催化剂在反应过程中面临的普遍问题,造成该反应积炭失活的原因很多,主要包括反应生成的苯乙烯为不饱和芳烃,高温下易聚合形成积炭覆盖了催化剂的活性中心;高温下该反应中甲醇易脱氢聚合形成一些不挥发性高聚物,这些物质进一步脱氢形成类焦物质,从而形成积炭.我们根据现有文献报道,分别从碱金属改性的 X 分子筛, B 和 Mg 改性的 X 分子筛及 HZSM-5 分子筛等方面进行综述.

3.1.1 碱金属改性的 X 分子筛 对 CsNaX 催化剂进行研究,发现反应后催化剂明显变黑,表明失活主要是生成的积炭占据了催化剂的微孔结构,活性中心被覆盖<sup>[67]</sup>. Jiang 等<sup>[38]</sup>对 KCsX 催化剂的失活及再生问题进行了研究.通过反应温度 415 °C 下进行 70 h 的侧链烷基化反应,催化活性大幅降低,而将催化反应后的催化剂在流动空气气氛中煅烧再生后,催化剂活性可以部分恢复,但甲醇利用率比新鲜催化剂降低了约 3%. XRD 和 SEM 结果证实,再生样品的结晶度降低, X 分子筛的骨架受到部分破

坏.目前大多仍采用含氧气氛焙烧的方法以除去积碳而实现催化剂再生.

3.1.2 B 和 Mg 改性 X 分子筛及 HZSM-5 分子筛 Liu<sup>[68]</sup>对于反应后的 B 和 Mg 改性的 CsX 分子筛催化剂在空气中焙烧以除去积炭,发现焙烧前后催化剂的 XRD 衍射峰强度基本没有变化,表明该催化剂经过焙烧后积炭已经基本除去. Zhang<sup>[69]</sup>通过分析改性 HZSM-5 分子筛催化剂的热重曲线,发现积炭的热失重大致发生在 200~700 °C 温度范围,失重峰的峰温为 480 °C,根据 TG 曲线计算该催化剂的积炭量约为 1.5% (质量分数),而从热重分析看将积炭催化剂在含氧气氛中升温焙烧即可除去大部分积炭而再生.除此之外,催化剂的积炭失活还可以通过选择介孔或大孔载体材料来进行一定的改善,其原理是通过增加催化剂的容炭能力来降低积炭造成的影响,但目前尚无通过该方法针对甲苯甲醇侧链烷基化反应催化剂上改善失活的文献报道.

#### 3.2 催化剂的水热失活

Song 等<sup>[66]</sup>对 KX 催化剂在侧链烷基化反应中的稳定性进行了研究,在反应 6 h 之后甲苯转化率和苯乙烯选择性开始迅速下降,说明催化剂在加速失活.将新鲜的 KX 催化剂和反应 10 h 后 KX 催化剂的 XRD 谱图进行对比,并没有新的衍射峰出现,而 KX 特征峰的强度降低,这说明催化剂反应前后没有新的物相产生,但 KX 催化剂的结晶度降低.图 2 是 KX 分子筛催化剂反应前后的 SEM 表征结果,可以看出,新鲜的 KX 催化剂晶粒显示出均匀的晶体形貌,而反应后的催化剂表面形貌发生极大的变化,粒度分布不均匀,外形不规整,从而影响了催化剂性能.究其原因,该反应在高温下进行,同时

会产生大量水蒸汽, 高温水蒸气存在下容易发生骨架脱铝现象, 脱出的铝物种以聚集体的形式存在于分子筛孔道中而形成堵塞, 同时铝脱离后分子筛骨架结构塌陷从而沸石结构发生破坏<sup>[70]</sup>, 这种水热失活过程对分子筛的破坏是不可逆的. 为了改善该问题, 目前大多通过改进合成方法或添加其他组分来

提高分子筛的水热稳定性, 比如, Wang 等<sup>[41]</sup>通过浸渍法向 KX 分子筛引入 La 和 Ce, 可以有效抑制骨架脱铝, 同时使相应的  $[AlO_4]$  四面体的分电荷值增大、给电子能力减小, 则沸石的碱性减弱, 从而较好地维持了其水热稳定性.

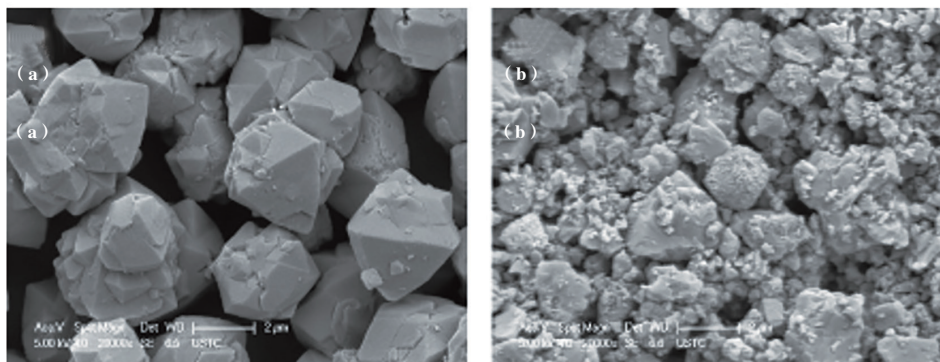


图2 KX 催化剂在甲苯-甲醇侧链烷基化反应前(a)和反应后(b)的SEM照片<sup>[69]</sup>

Fig.2 SEM pictures of KX catalyst before (a) and after (b) the toluene-methanol side chain alkylation reaction<sup>[69]</sup>

以上是单独对积炭和水热失活问题的研究及解决方法探讨, 想要催化剂发挥出更加优异的性能, 今后的主要研究方向应着重开发具有优异水热稳定性并且能够同时调控酸碱中心和孔道的催化剂. 建议可以充分拓展特殊功能催化剂材料(比如核-壳复合材料等)的研究范围. Yi 等引入磷修饰核-壳复合材料合成的具有活性沸石核和无活性介孔二氧化硅壳的催化剂<sup>[65]</sup>, 其在甲苯-甲醇烷基化合成二甲苯的反应中具有优异的水热稳定性和抗孔道堵塞能力且能很好地调控酸碱度, 可成为侧链烷基化合成苯乙烯反应的有益借鉴. 在合成苯乙烯的反应中, 若引入能够改性的某种物质与核-壳复合材料催化剂组合, 修饰表面酸碱度以抑制副反应, 且能调变催化剂内部孔道结构和孔口尺寸以提高目的产物的选择性, 则有可能使该催化剂具有优异的水热稳定性和抗积碳能力, 并且能够同时调控酸碱中心, 调变孔道结构.

#### 4 结语与展望

研究甲苯-甲醇侧链烷基化制苯乙烯这一课题具有很好的工业应用前景. 我们提出了甲醇脱氢为甲醛稳定性差、甲醇的深度分解和催化剂活性低是其主要限制因素, 并分析了该反应的反应机理、甲醇深度分解的原因. 开发新型催化剂是解决该反应

瓶颈问题的主要出路, 因而我们从改性 X 型分子筛催化剂、复合型分子筛催化剂、多孔碳和金属氧化物类负载型催化剂、其它类型催化剂等多个方面综述了该反应催化剂的研究进展. 目前碱金属改性的 X 沸石, 特别是基于 Cs 改性的催化剂, 显示出良好的催化性能, 但甲苯的转化率依然较低. 甲苯侧链上的 C-H 键活化困难是甲苯催化转化效率低的重要原因之一, 而在通过将 C-H 活化形成 C-C 键的领域, 一些低价格的过渡金属催化剂已在相关催化反应中显示了较好的催化活性, 但在甲苯侧链烷基化反应中却没有得到广泛开发, 因而价格便宜的过渡金属催化剂可能也会在该反应中产生新的应用. 为了获得更高的催化性能, 利用量子力学、分子模拟等手段更深刻的认识反应机理. 核-壳复合材料催化剂在甲苯-甲醇合成二甲苯反应中具有优异的水热稳定性和抗孔道堵塞能力且能很好地调控酸碱度, 而这类催化剂在甲苯-甲醇侧链烷基化合成苯乙烯的反应中没有得到发展, 因而应得到一定关注以便为解决催化剂失活问题提供新的思路. 甲苯-甲醇侧链烷基化反应通常认为是酸碱协同催化机理, 而甲醛为反应的中间产物, 故实际反应是甲苯与甲醛的反应, 所以下一步可能需要研究替代甲醇即以甲醛或多聚甲醛作为反应物, 通过一步法与甲苯反应生产苯乙烯, 从而有效提升反应效果.



总之,通过对甲苯侧链烷基化合成苯乙烯的反应机理、催化剂组成、催化剂失活等方面进行详细归纳和思考,进而从开发新型催化剂以提升催化活性、改善催化剂失活性能、反应新工艺的开发等方面提出了一些有意义的见解,希望其能为甲苯侧链烷基化合成苯乙烯的后续研究提供一定的便利。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Li Yu-fang(李玉芳), Li Ming(李 明). Styrene production technology and development trend at home and abroad(国内外苯乙烯生产技术及发展趋势)[ J ]. *Chem Technol Economy*(化工技术经济), 2005, **23**(10): 12-24.
- [ 2 ] Li Jiang-fang(李建韬), Jin Yue-chang(金月昶), Jin Xi-jun(金熙俊). Production status and technological progress of styrene(苯乙烯的生产现状及工艺进展)[ J ]. *Contemporary Chem*(当代化工), 2015, **44**(2): 359-362.
- [ 3 ] Rossetti I, Bencini E, Trentini L, *et al.* Study of the deactivation of a commercial catalyst for ethylbenzene dehydrogenation to styrene[ J ]. *Appl Catal*, 2005, **292**: 118-123.
- [ 4 ] a. Sidorenkoy N, Galichp N, Gutryra V S, *et al.* Condensation of toluene and methanol upon synthetic zeolites containing ion-exchange cations of alkali metals [ J ]. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1967, **173**(1): 132-134.  
b. Li Gui-xian(李贵贤), Zhang Yong-fu(张永福), Dong Peng(董 鹏), *et al.* Research progress of ZSM-5 molecular sieve catalyzing alkylation of benzene with methanol(ZSM-5 分子筛催化苯与甲醇烷基化反应研究进展) [ J ]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(6): 570-577.  
c. Wu Chao(吴 超), Ji Dong(季 东), Dong Peng(董鹏), *et al.* The effect of boron on HZSM-5 zeolite acidity and shape selectivity(硼对 HZSM-5 分子筛酸性和择形性的影响) [ J ]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(6): 524-530.
- [ 5 ] Ritleng V, Sirlin C, Pfeffer M. Ru-, Rh-, and Pd-catalyzed C-C bond formation involving C-H activation and addition on unsaturated substrates: Reactions and mechanistic aspects[ J ]. *J Chem Rev*, 2002, **33**(29): 1731-1770.
- [ 6 ] Nojima S, Yasutake T, Imai T. Effect of alkaline earth on crystal sizes of ZSM-5 type zeolites and their catalytic properties for alkylation of toluene with methanol [ J ]. *Nippon Kagaku Kaishi*, 2001, **2001**(6): 345-353.
- [ 7 ] Palomares A E, Eder M G, Lercher J A. Selective alkylation of toluene over basic zeolites: An in situ infrared spectroscopic investigation [ J ]. *J Catal*, 1997, **168**(2): 442-449.
- [ 8 ] Kaeding W W, Chu C, Young L B, *et al.* Selective alkylation of toluene with methanol to produce para-xylene [ J ]. *J Catal*, 1981, **67**(1): 159-174.
- [ 9 ] Shen Ju-hua(沈菊华). Progress in technology of styrene production by alkylation of toluene and methanol(甲苯与甲醇烷基化制苯乙烯技术进展) [ J ]. *Petrochem Technol Economy*(石油化工技术与经济), 2008, **24**(02): 44-44.
- [ 10 ] Unland M L. Infrared study of methanol decomposition on alkali metal X-type zeolites [ J ]. *J Phys Chem*, 1978, **82**(5): 580-583.
- [ 11 ] Cammarano C, Gay E, Finiels A, *et al.* Toluene methylation by methyl mercaptan and methanol over zeolites - A comparative study [ J ]. *ACS Catal*, 2019, **1**(92): 81-86.
- [ 12 ] Vasanthy B K, Palanichamy M, Krishnasamy V. Side chain alkylation of toluene with isopropanol and methanol over alkali exchanged zeolites [ J ]. *Appl Catal A*, 1996, **148**(1): 51-61.
- [ 13 ] Itoh H, Hattori H, Suzuki K. Role of acid and base sites in the side-chain alkylation of alkylbenzenes with methanol on two-ion-exchanged zeolites [ J ]. *J Catal*, 1983, **79**(01): 21-23.
- [ 14 ] Philippou A, Anderson M W. Solid-state NMR investigation of the alkylation of toluene with methanol over basic zeolite X [ J ]. *J Am Chem Soc*, 1994, **1**(16): 57-74.
- [ 15 ] Hong Z, Xiong C, Zhao G, *et al.* Side-chain alkylation of toluene with methanol to produce styrene: An overview [ J ]. *Catal Technol*, 2019, **9**(24): 6828-6840.
- [ 16 ] Kang L, Han K. Adsorption and dehydrogenation of methanol on alkali-cation-exchanged zeolite: A first-principles density functional study [ J ]. *Micro Mes Mater Materials*, 2010, **127**(1/2): 90-95.
- [ 17 ] Dong P, Meng J, Yun H, *et al.* Alkylation of benzene with methanol to toluene over Na 3-H-Y: Analysis of four aspects for obtaining reaction mechanism [ J ]. *J Inclusion Phenom Macro Chem*, 2020, **493**(11): 1-11.
- [ 18 ] Wang Yang(王 洋). Theoretical study on the reaction mechanism of directional conversion of methanol to styrene(甲醇定向转化制苯乙烯反应机理的理论研究) [ D ]. Shihezi(石河子): Shihezi University(石河子大学), 2015.
- [ 19 ] Chen H H, Li X C, Zhao G Q, *et al.* Free radical mechanism investigation of the side-chain alkylation of toluene

- with methanol on basic zeolites X [J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(10): 1726–1732.
- [20] Hattori H, Alabi W, Jermy B R, *et al.* Pathway to ethylbenzene formation in side-chain alkylation of toluene with methanol over cesium ion-exchanged zeolite X [J]. *Catal Lett*, 2013, **143**(10): 1025–1029.
- [21] Garces J M, Stone F C, Bates S I, *et al.* Deactivation and regeneration of zeolite CsNaX catalyst used for the side chain alkylation of toluene with methanol [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1988, **37**: 505–511.
- [22] Hunger M, Schenk U, Weitkamp J. Mechanistic studies of the side-chain alkylation of toluene with methanol on basic zeolites Y by multi-nuclear NMR spectroscopy [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1998, **134**: 97–109.
- [23] Borgna A, Magni S, Sep ú lveda J, *et al.* Side-chain alkylation of toluene with methanol on Cs-exchanged NaY zeolites: Effect of Cs loading [J]. *Catal Lett*, 2005, **102**: 15–21.
- [24] Song Lan-lan(宋兰兰), Li Zhen-rong(李振荣), Zhao Liang-fu(赵亮富), *et al.* Thermodynamic analysis of alkylation reaction of toluene and methanol side chain(甲苯与甲醇侧链烷基化反应热力学分析)[J]. *Nat Gas Chem Indus (CI Chemistry and Chemical Engineering)* 天然气化工(C1化学与化工), 2013, **2013**(01): 50–54.
- [25] Chen Li-bin(陈立斌). Catalysis of side chain alkylation of toluene and methanol to produce styrene and ethylbenzene(催化甲苯与甲醇侧链烷基化反应制取苯乙烯和乙苯的研究) [D]. Guangzhou(广州): South China Institute of Technology(华南工学院), 1984–12.
- [26] Zhang Ji-wu(张吉武), Chen Guo-quan(陈国权), Liang Juan(梁娟), *et al.* Toluene chain alkylation zeolite catalyst I. Development and reaction performance(甲苯侧链烷基化沸石催化剂I.研制及反应性能)[J]. *Petrochemical(石油化工)*, 1986, **15**(11): 677–682.
- [27] Li G X, Wu C, Ji D, *et al.* Acidity and catalyst performance of two shape-selective HZSM-5 catalysts for alkylation of toluene with methanol [J]. *React Kinet, Mech Catal*, 2020, **129**(2): 963–974.
- [28] Ran Zhen-zhen(冉真真), Mu Jin-chen(穆金城), Ji Shen-fu(季生福). Research progress of toluene side chain methanol alkylation catalyst(甲苯侧链甲醇烷基化催化剂的研究进展)[J]. *Indus Catal(工业催化)*, 2019, **27**(8): 1–16.
- [29] Engelhardt J, Szanyi J, Valyon J. Alkylation of toluene with methanol commercial X zeolite in different alkylation forms [J]. *J Catal*, 1987, **107**(2): 296–306.
- [30] Wendi S W, Robert J D, Juan M G. Side-Chain alkylation of toluene with methanol over alkali-exchanged zeolites X, Y, L, and  $\beta$  [J]. *J Catal*, 1998, **173**(2): 490–500.
- [31] Seo D W, Rahma S T, Reddy B M, *et al.* Carbon dioxide assisted toluene side-chain alkylation with methanol over Cs-X zeolite catalyst [J]. *J CO<sub>2</sub> Util*, 2018, **26**: 254–261.
- [32] Barthomeuf D. Conjugate acid-base pairs in zeolites [J]. *J Phys Chem*, 1984, **88**(1): 42–45.
- [33] Itoh H, Miyamoto A, Murakami Y. Mechanism of the side-chain alkylation of toluene with methanol [J]. *J Catal*, 1980, **64**: 284–284.
- [34] Song L L, Li Z R, Zhao L F, *et al.* Alkylation of toluene with methanol: The effect of K exchange degree on the direction to ring or side-chain alkylation [J]. *Catal Commun*, 2012, **19**(2): 90–95.
- [35] Velu S, Song C, Engelhard M H, *et al.* Adsorptive removal of organic sulfur compounds from jet fuel over K-exchanged NiY zeolites prepared by impregnation and ion exchange [J]. *Indus Eng Chem Fundam*, 2005, **44**(15): 5740–5749.
- [36] Wieland W S, Davis R J, Garces J M. Solid base catalyst for side-chain alkylation of toluene with methanol [J]. *Catal Today*, 1996, **28**(4): 443–502.
- [37] Fu Cheng-bi(傅承碧), Wang Gui-ru(王桂茹), Wang Xiang-sheng(王祥生), *et al.* Study on the preparation of styrene by toluene-methanol side chain alkylation I. Side chain alkylation reaction on ZSM-5 and X zeolite catalysts(甲苯-甲醇侧链烷基化制取苯乙烯的研究 I. ZSM-5和X型沸石催化剂上侧链烷基化反应)[J]. *Acta Petro Sin(石油学报)*, 1990, **6**(1): 60–67.
- [38] Jiang J, Lu G Z, Miao C X, *et al.* Catalytic performance of X molecular sieve modified by alkali metal ions for the side-chain alkylation of toluene with methanol [J]. *Micro Mes Mater*, 2013, **167**: 213–220.
- [39] Dolgikh L Y, Stolyarchuk I L, Strizhak P E, *et al.* Influence of ion-exchange and impregnation modification of zeolite X on its catalytic properties in the alkylation of toluene with methanol [J]. *Theor Exp Chem*, 2006, **42**(1): 37–42.
- [40] Zhang Xian-jun(张贤俊), Ye Hui(叶辉), Zhu Guo-ping(朱国平), *et al.* Study on modification and deactivation of X-type zeolite-Catalyzed alkylation reaction of methanol and toluene side chain (X型沸石改性及失活的研究-催化甲醇与甲苯侧链烷基化反应)[J]. *J East Chin Ins Chem Technol(华东化工学院学报)*, 1988, **14**(3): 85–92.
- [41] Wang Yu-hong(王宇红), Zhang Zhi-xin(张志新), Zhou Jing-lai(周敬来). Study on side chain alkylation of

- toluene/methanol on basic zeolite III. Modification of X-type zeolite by adding rare earth elements La and Ce (甲苯/甲醇在碱性沸石上侧链烷基化反应的研究III. X型沸石添加稀土元素La、Ce改性)[J]. *Nat Gas Chem Indus* (天然气化工), 1998, **23**(4): 7-11.
- [42] Alabi W O, Tope B B, Jermy R B, *et al.* Modification of Cs-X for styrene production by side-chain alkylation of toluene with methanol [J]. *Catal Today*, 2014, **226**(22): 117-123.
- [43] Manivannan R, Pandurangan A. Vapor-phase alkylation of toluene with isopropanol over Mg/Al, Ni/Al and Cu/Al hydrotalcites (Layered double hydroxide)[J]. *Catal Lett*, 2002, **81**(1/2): 119-124.
- [44] Zhang Z H, Yuan X M, Miao S S, *et al.* Effect of Fe additives on the catalytic performance of ion-exchanged CsX zeolites for side-chain alkylation of toluene with methanol [J]. *Catalysts*, 2019, **9**(10): 829-829.
- [45] Borgna A J, Sepulveda S I. A study by selective acid-base poisoning [J]. *Appl Catal: A*, 2004, **276**(1/2): 207-215.
- [46] Serra J M, Corma A, Farrusseng D, *et al.* Styrene from toluene by combinatorial catalysis [J]. *Catal Today*, 2003, **81**(3): 425-436.
- [47] Lacroix C, Deluzarche A, Kiennemann A, *et al.* Promotion role of some metals (Cu, Ag) in the side chain alkylation of toluene by methanol [J]. *Zeolites*, 1984, **4**(2): 109-121.
- [48] Alabi W O, Tope B B, Jermy R B, *et al.* Modification of Cs-X for styrene production by side-chain alkylation of toluene with methanol [J]. *Catal Today*, 2014, **226**(22): 117-123.
- [49] Ren Jun-qing(任俊卿), Huang Xue-min(黄学敏), Guo Xu-qing(郭旭青). Research status and prospects of toluene-methanol side-chain alkylation to styrene(甲苯甲醇侧链烷基化制苯乙烯研究现状及展望)[J]. *Coal Chem Indus*(炭与化工), 2018, **41**(10): 136-151.
- [50] Liu H C. Modified zeolite catalyst composition for alkylating toluene with methanol to form styrene [P]. US: 4483937, 1984.
- [51] Hutchings G J, Hudson I D, Timms D G. Reactivation of boron phosphate catalysts for the synthesis of isoprene from 2-methylbutanal dehydration [J]. *Chem Soc, Chem Commun*, 1995, **26**(11): 2717-2718.
- [52] Xiang S W, Gui R W, Dong M S. *et al.* Side-chain alkylation of toluene with methanol on KX/KZSM-5 binary zeolite catalysts [J]. *Zeolites*, 1991, **11**(3): 254-257.
- [53] Xu Feng(许峰), Gu Jian-feng(顾建峰), Guan Nai-jia(关乃佳), *et al.* Mg modified ZSM-5/AlPO<sub>4</sub>-5 composite molecular sieve for toluene-methanol side chain alkylation reaction (Mg改性ZSM-5/AlPO<sub>4</sub>-5复合分子筛用于甲苯甲醇侧链烷基化反应)[J]. *Acta Petro Sin* (石油学报), 2008, 增刊: 346-349.
- [54] Carole T, Cédric G, Madona L, *et al.* Evaluation of a catalyst durability in absence and presence of toluene impurity: Case of the material Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> mixed oxide prepared by hydrotalcite route in methane dry reforming to produce energy [J]. *Materials*, 2019, **12**(9): 2-20.
- [55] Yu Q J, Li J Z, Wei C C, *et al.* Role of ball milling during Cs/X catalyst preparation and effects on catalytic performance in side-chain alkylation of toluene with methanol [J]. *Chin J Catal*, 2020, **41**(8): 1268-1278.
- [56] Li P D, Han Q, Zhang X M, *et al.* Explaining the influence of the introduced base sites into alkali oxide modified CsX towards side-chain alkylation of toluene with methanol [J]. *RSC Adv*, 2019, **9**(23): 13234-13242.
- [57] Yu Ai-min(于爱敏), Lu Bao-cheng(吕宝成), Zhang Fu-xiang(章福祥), *et al.* Nitride-modified AlPO<sub>4</sub>-5 catalyzed the alkylation of toluene methanol side chain(氮化改性的AlPO<sub>4</sub>-5催化甲苯甲醇侧链烷基化反应)[A]. 见: National Youth Catalysis Conference(全国青年催化学术会议)[C]. Qingdao(青岛): China University of Petroleum(中国石油大学), 2007.
- [58] Jiang N Z, Jin H L, Jeong E Y, *et al.* MgO encapsulated mesoporous zeolite for the side chain alkylation of toluene with methanol [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2010, **10**(1): 227-232.
- [59] Tian Xiao-long(田晓龙), Wang Bin(王斌), Luan Chun-hui(栾春晖), *et al.* Effect of Cs/B catalyst support on toluene-methanol side chain alkylation performance(Cs/B催化剂载体对甲苯甲醇侧链烷基化性能的影响)[J]. *J Taiyuan Univer Technol*(太原理工大学学报), 2015, **2015**(01): 1-5.
- [60] Li Yong-guang(李永光), Chang Jin-ying(畅晋英), Wang Jian-ping(王建平). The role of acid-base center of zeolite catalyst in alkylation reaction of toluene-methanol side chain II. Modified X-type and two-component modified X/ZSM-5 double zeolite catalyst(甲苯甲醇侧链烷基化反应中沸石催化剂酸碱中心的作用II.改性的X型和双组份改性的X/ZSM-5双沸石催化剂)[J]. *J Fuel Chem*(燃料化学学报), 1995, **23**(1): 18-22.
- [61] Salaeva Z C, Mustafaeva R M, Mamedova E S, *et al.* Estimated contribution of modifying elements to the activity of zeolite catalysts in alkylation of toluene with

- methanol [J]. *Russ J Appl Chem*, 2019, **1**(1): 99–104.
- [ 62 ] Korwar S, Burkholder M, Gilliland S E, *et al.* Chelation-directed C-H activation/C-C bond forming reactions catalyzed by Pd(II) nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes [J]. *Chem Commun*, 2017, **53**(52): 7022–7025.
- [ 63 ] Zhang Zhi-hui(张志会). Preparation of solid base catalyst and its application in alkylation reaction of toluene and methanol side chain(固体碱催化剂的制备及在甲苯与甲醇侧链烷基化反应中的应用) [D]. Jilin(吉林): Jilin University(吉林大学), 2016.
- [ 64 ] Wang B, Huang W, Wen Y, *et al.* Styrene from toluene by side chain alkylation over a novel solid acid-base catalyst [J]. *Catal Today*, 2011, **173**(1): 38–43.
- [ 65 ] Yi D, Meng X, Liu N, *et al.* Catalytic performance of a phosphorus-modified H-IM-5@meso-SiO<sub>2</sub> composite in the alkylation of toluene with methanol [J]. *New J Chem*, 2019, **11**(43): 11758–11770.
- [ 66 ] Song Lan-lan(宋兰兰), Li Zhen-rong(李振荣), Zhao Liang-fu(赵亮富), *et al.* Study on the deactivation of KX catalyst for the synthesis of styrene by side chain alkylation of toluene and methanol(甲苯与甲醇侧链烷基化合成苯乙烯KX催化剂失活现象的研究)[J]. *Nat Gas Chem Indus*(天然气化工(C1化学与化工)), 2013, **38**(002): 46–50.
- [ 67 ] Xu Jun(徐军), Yan Ai-zhen(严爱珍), Xu Qin-hua(须沁华). Side chain alkylation of toluene and methanol on boron and potassium modified KX zeolite(硼、钾改性KX沸石上甲苯和甲醇的侧链烷基化反应)[J]. *J Fuel*(燃料学报), 1999, **27**(3): 215–220.
- [ 68 ] Liu Pu(刘璞). Synthesis and performance of catalysts for the side chain alkylation of toluene and methanol to styrene(甲苯甲醇侧链烷基化反应制苯乙烯催化剂的合成及性能研究) [D]. Taiyuan(太原): Taiyuan University of Technology(太原理工大学), 2016.
- [ 69 ] Zhang Zhi-ping(张志萍). Alkylation of toluene with methanol/ethanol over modified nano-HZSM-5 catalyst(改性纳米HZSM-5催化剂上甲苯与甲醇/乙醇的烷基化反应) [D]. Dalian(大连): Dalian University of Technology(大连理工大学), 2011.
- [ 70 ] Zhang Z H, Shan W L, Li H, *et al.* Side-chain alkylation of toluene with methanol over boron phosphate modified cesium ion-exchanged zeolite X catalysts [J]. *J Porous Mater*, 2015, **22**(5): 1179–1186.

## Progress of Synthesis of Styrene by Toluene—Methanol Side Chain Alkylation

HOU Zhen-jiang<sup>1</sup>, ZHAO Yu<sup>1</sup>, DONG Peng<sup>1</sup>, LI Ning<sup>1</sup>, LI Gui-xian<sup>1</sup>, SHEN Jian-yi<sup>2</sup>

( 1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China )

**Abstract:** The side chain alkylation of toluene with methanol for the synthesis of styrene has attracted much attention for both the academic and industrial interests. In this paper, the background and progress of the titled reaction have been reviewed. Four kinds of catalysts for the reaction have been summarized, including modified X-type molecular sieves, composite molecular sieves, porous carbons and metal oxides, and other types of catalysts. The reaction mechanism was also analyzed, focusing particularly on the reason for the deep decomposition of formaldehyde and the drawbacks of currently studied catalysts, based on which solutions are reasonably envisaged. Finally, suggestions are proposed for the future researches in this field to develop the better and more stable catalysts for the high conversion of reactants with high selectivity to styrene.

**key words:** toluene; methanol; styrene; formaldehyde; side chain alkylation; alkylation catalyst