文章编号：1001-3555(2019)06-0524-07

硼对 HZSM-5 分子筛酸性和择形性的影响

吴　超，季　东，董　鹏，李红伟，李贵贤*
（兰州理工大学 石油化工学院，甘肃 兰州 730050）

摘要：用不同含量的硼对 HZSM-5 分子筛进行改性，研究硼对 HZSM-5 酸性和对甲苯甲醇烷基化制对二甲苯反应的影响. 通过 XRD，SEM，N_2物理吸脱附，NH_3-TPD 和 Py-IR 对催化剂进行表征，结果表明硼改性的催化剂仅有弱酸位，随着硼含量增加，弱酸位酸量和 B/L 增加，并且硼改性后在 HZSM-5 分子筛中产生新的弱 B 酸位. 弱酸位有利于抑制二甲苯异构化反应和二甲苯进一步烷基化反应，提高对二甲苯选择性. 实验结果表明随着弱酸酸量的增加，对二甲苯选择性增加，甲苯转化率减小. 与 HZSM-5 相比，1.7%B/HZSM-5 催化剂弱酸酸量增加了 226%，因此在 1.7%B/HZSM-5 催化剂上获得 98.57%的对二甲苯选择性.

关键词：甲苯；对二甲苯；酸性；选择性；烷基化
中图分类号：O643.32　　**文献标志码**：A

对二甲苯是合成对苯二甲酸的重要的化工原料，对苯二甲酸又是合成聚酯的单体. 甲苯与甲醇烷基化被认为是生成对二甲苯最经济和最有效的工艺[1-2]. 然而由于对二甲苯选择性和催化剂寿命较低，限制了该反应的工业化应用. 因而改性催化剂是必要且急需的，而酸强度则是其中关键的因素之一，因为甲苯甲醇烷基化是亲电取代反应，反应的第一步是：甲醇在 200 ℃以上时，攻击 HZSM-5 分子筛上的酸性中心，转化成甲氧基，反应的第二步是：甲氧基与甲苯分子反应生成二甲苯[3-4]. 但是在分子筛上也会发生甲醇制低碳烯烃，二甲苯异构化，二甲苯进一步烷基化和多甲基苯脱烷基化等副反应[3,5-6]. 催化甲苯与甲醇烷基化所需酸性的强度比催化甲苯岐化和二甲苯异构所需酸性的强度要弱，但比甲醇制烯烃反应所需酸性的强度稍强[3,7]. 因此需要通过对 HZSM-5 分子筛改性，调控HZSM-5 分子筛的酸性，例如用 SiO_2、P_2O_5、MgO[8] 和 B_2O_3[9-12]浸渍，化学气相沉积(CVD)[13]和化学液相沉积(CLD)[14]等方法改性 HZSM-5 分子筛. 朱志荣等[7]研究了中强酸对甲苯甲醇烷基化的影响，并发现甲苯转化率与中强酸的酸量呈正相关关系. 然而很少有人研究分子筛中弱酸位对甲苯甲醇烷基化反应中对二甲苯选择性的影响，因为甲苯烷基化所需酸性强度要低于二甲苯异构化所需酸性强度，高于甲醇制烯烃所需酸性强度，对二甲苯异构化又是影响对二甲苯选择性的主要因素之一，所以酸强度对对二甲苯选择将有显著的影响. 硼能与分子筛中桥羟基键合，或者取代部分骨架铝，导致强酸位减小，弱酸位增加，所以希望通过硼改性调控分子筛中弱酸的含量，抑制副反应，提高对二甲苯选择性.

1 实验部分

1.1 试剂

硼酸，AR，天津百世化工有限公司；甲醇、甲苯，AR，利安隆博华(天津)医药化学有限公司；HZSM-5(SiO_2/Al_2O_3 = 80，结晶度 90%)，南开大学催化剂厂.

1.2 催化剂制备

采用等体积浸渍法制备 B/HZSM-5 分子筛：将 2.0 g HZSM-5 分子筛添加到 1.8 mL 的硼酸溶液中(1.14、1.35、1.56 和 1.78 mol/L)，并在 60 ℃静置 24 h，然后在 110 ℃干燥 12 h. 最后在 550 ℃流动的空气中焙烧 6 h(升温速率 4 ℃/min)，获得硼负载量为 1.1%、1.3%、1.5%和 1.7%的 B/HZSM-5 催化剂.

收稿日期：2019-11-10；**修回日期**：2019-12-08.
基金项目：甘肃省自然科学基金(18JR3RA143)(Natural Science Foundation of Gansu Province (18JR3RA143)).
作者简介：吴超(1993-)，男，硕士研究生，研究方向为择形催化。E-mail:1624600624@qq.com(Wu Chao (1993-), male, master student, mainly engaged in research on shape selective catalysis.E-mail: 1624600624@qq.com).
* 通讯联系人，E-mail:lgxwyf@163.com.

1.3 催化实验

在不锈钢固定床中(反应管内径：8 mm，反应管长度：500 mm)进行甲苯甲醇烷基化反应. 用石英砂(催化剂质量的 10 倍)稀释 0.5 g 催化剂，两端用石英棉塞住，并在 460 ℃的 N_2 气氛下活化 1 h. 然后甲苯甲醇烷基化反应在大气压，460 ℃，N_2 流量为 50 mL/min，空速为 9.5 h^{-1} 和甲苯甲醇摩尔比为 2∶1 的条件下进行. 在-5.5 ℃的冷阱中收集产物. 反应 3 h 后，通过气相色谱(GC2018)分析产物组成，色谱柱型号：CB-WAX column (30 m × 0.32 mm× 5 μm)

甲苯转化率(C_T)和对二甲苯选择性(S_{PX})按如下公式计算：

$$C_T(\%)=\left(1-\frac{\text{toluene in product}}{\text{toluene in reactant}}\right)\times 100$$

$$S_{PX}(\%)=\frac{\text{p-xylene}}{\text{p-xylene+m-xylene+o-xylene}}\times 100$$

1.4 催化剂表征方法

催化剂 XRD 表征采用设备型号为 D/MAX-2400，Cu-Kα 辐射($\lambda=0.1542$ nm)，测试电压为 40 kV，测试电流 50 mA，测试样品扫描范围 $2\theta=5°\sim 50°$. 催化剂 SEM 表征采用 JSM-6701F electron microscope. 在-196 ℃的条件下，使用 QuantachromeAutosorb-iQ 气体吸附分析仪测定催化剂的 N_2 吸脱-附等温线. 在测试之前，样品在 300 ℃排空 10 h，采用 BET 法计算比表面积，t-plot 法计算微孔表面积、外表面积和微孔体积，根据相对压力为 0.98 时吸附量计算总的孔体积，根据等温线的吸附数据，用密度泛函理论方法计算孔径分布. 催化剂 NH_3-TPD表征采用 Autosorb-iQ-C chemisorption 分析仪，0.1 g 催化剂在 He(25 mL/min)气氛中预热至 700 ℃，恒温吹扫 2 h，然后冷却至 100 ℃，吸附氨气至饱和平衡. 切换 He 吹扫直至热导检测器基线平稳. 最后在 He 气流中进行程序升温脱附，从 50 ℃以 10 ℃/min 的升温速率升至 700 ℃，同时用液氨收集脱附的 NH_3，并用气相色谱定量分析测定并计算出酸量. 采用 Thermo scientific (Nicolet 380)型傅里叶变换红外光谱对样品进行吡啶吸附红外表征(Py-IR)，测定催化剂的酸性质，取 10 mg 左右的催化剂样品压成薄片，固定在红外池中，在 380 ℃下抽真空处理 4 h，冷却至室温并吸附吡啶后，程序升温脱附，记录 150 和 350 ℃时的 Py-IR 谱图.

2 结果和讨论

2.1 催化剂 XRD 表征

图 1 显示，所有催化剂都出现了 MFI 分子筛晶特征衍射峰(7.9°，8.9°，23.1°，23.3°，23.9°)[15]，没有其它杂质峰. 而且在硼改性催化剂中没有检测到硼的衍射峰，说明硼颗粒高度分散或者硼的含量太低没有被检测到.

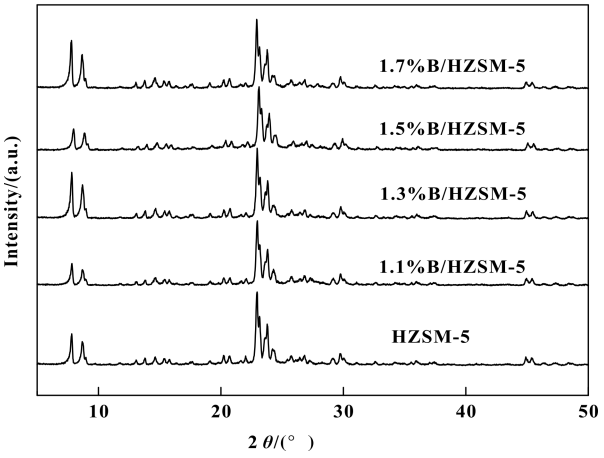


图 1 HZSM-5 和硼改性催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of HZSM-5 and boron modification catalysts

图 2 为 HZSM-5 和硼改性催化剂 SEM 图像. 从 HZSM-5 的 SEM 图像可以看出既有像砖块形的晶体，并且表面有少量无定形的二氧化硅，也有其他不规则形状的晶体. 从图 2(b-c)可以看出，随着 B 负载量从 1.1%增加到 1.3%，分子筛颗粒之间开始发生团聚. 随着硼负载量继续增加，团聚越来越严重，并且团聚颗粒也变大(见图 2.c 和图 2.d). 硼的负载量增加导致分子筛团聚更紧凑(见图 2.d 和图 2.e). 对比不同催化剂的 SEM 图像，1.5%HZSM-5 催化剂颗粒表面最光滑，说明催化剂表面无定形二氧化硅最少.

HZSM-5 和硼改性催化剂的 N_2 吸附/脱附等温线如图 3 所示，HZSM-5 和不同硼含量的催化剂都表现为 IV 型等温线[16]. 在高压区出现的回滞环可能是由于晶体堆积产生的晶间介孔. 由表 1 可以看出随着硼负载量增加，BET 表面积、微孔表面积、微孔孔体积和总的孔体积总体上表现出减小的趋势. 这可能是由于随着硼负载量增加，催化剂颗粒

团聚越来越严重(见图 2),导致微孔被堵塞,总的孔体积,微孔体积和表面积减小. HZSM-5 和 1.5% B/HZSM-5 的孔径分布如图 4 所示,HZSM-5 和 1.5%B/HZSM-5孔体积最大时对应的孔直径分别是 0.73 和 0.68 nm,这表明硼改性还能缩小催化剂的孔径.

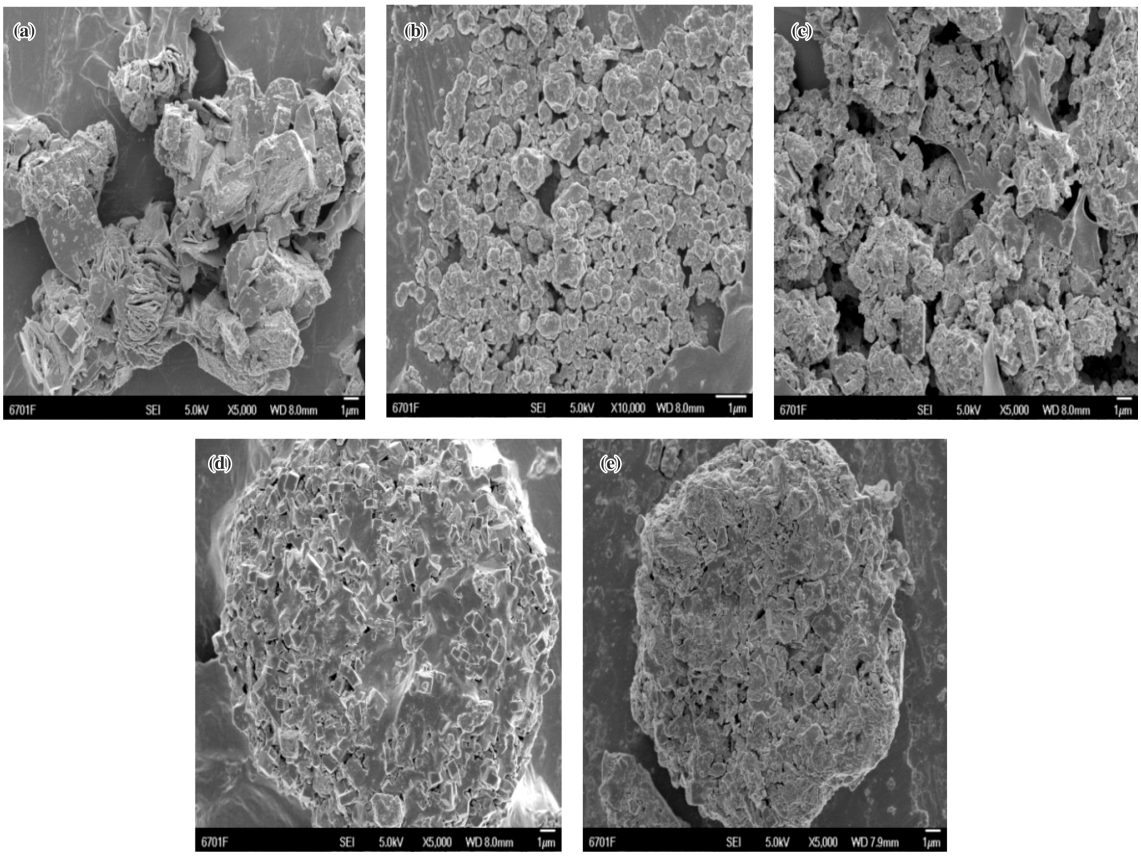


图 2 HZSM-5(a)、1.1%B/HZSM-5(b)、1.3%B/HZSM-5(c)、1.5%B/HZSM-5(d)、和 1.7%B/HZSM-5(e)催化剂 SEM

Fig.2 SEM images of HZSM-5(a), 1.1%B/HZSM-5(b), 1.3%B/HZSM-5(c), 1.5%B/HZSM-5(d), and 1.7%B/HZSM-5(e) catalysts

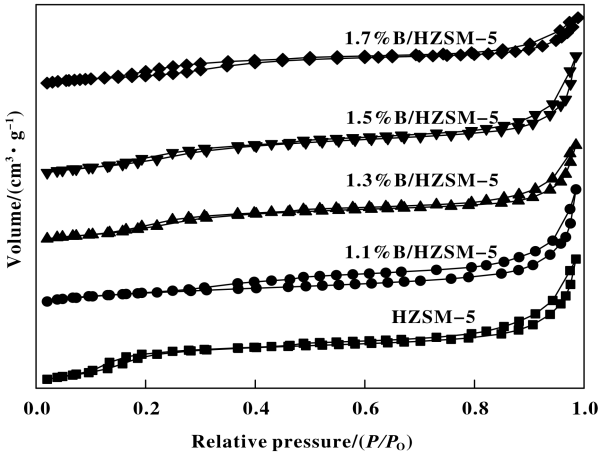


图 3 HZSM-5 和硼改性催化剂的 N_2 吸附/脱附表征

Fig.3 N_2 adsorption/desorption isotherms of HZSM-5 and boron modification catalysts

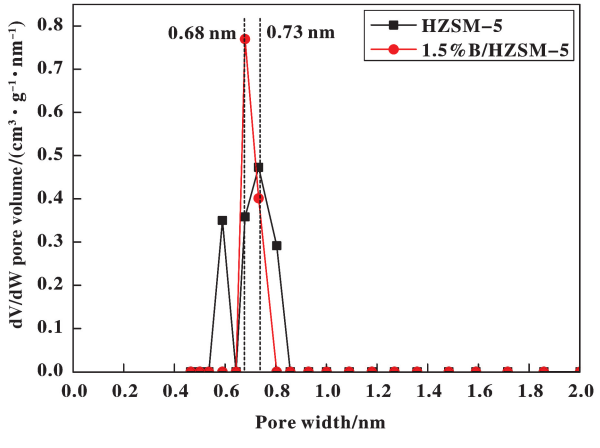


图 4 HZSM-5 和 1.5%B/HZSM-5 催化剂的孔径分布

Fig.4 Pore size distributions of HZSM-5 and 1.5%B/HZSM-5 catalysts

表 1　N_2物理吸附分析表面积和孔体积

Table 1 Specific surface area and pore volumes analyses from N_2 physisorption

Catalysts	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)			Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	
	BET	Micropore	External	Micropore	Total
HZSM-5	297	250	47	0.13	0.26
1.1%B/HZSM-5	216	180	36	0.10	0.23
1.3%B/HZSM-5	242	149	93	0.08	0.23
1.5%B/HZSM-5	248	168	80	0.09	0.21
1.7%B/HZSM-5	163	110	53	0.06	0.14

为了研究催化剂酸性强度和酸量的变化，对催化剂进行了 NH_3-TPD 表征，表征结果如图 5 和表 2 所示，HZSM-5 在低温区(大约 100 ℃)和高温区(大约 350 ℃)出现了两个峰，分别对应于弱酸位和强酸位[17]. 然而对于 B 改性的催化剂，仅在低温区出现弱酸位的峰. 随着硼负载量增加，催化剂弱酸位酸量也增加，并按照如下顺序减小：1.7% B/HZSM-5>1.5%B/HZSM-5~1.3%B/HZSM-5>1.1%B/HZSM-5. 硼改性后的催化剂总酸量和弱酸量都比 HZSM-5 大，说明硼改性引入新的弱酸位.

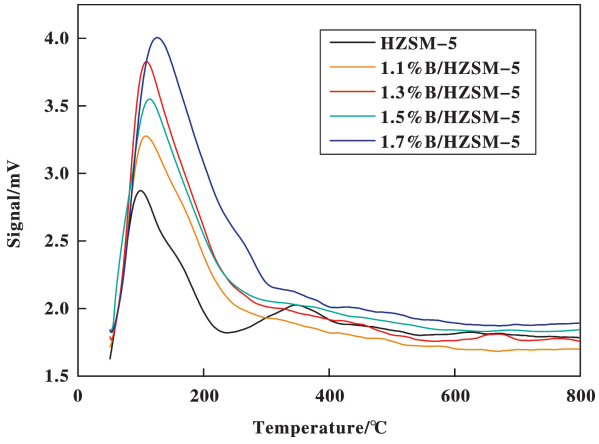


图 5 HZSM-5 和硼改性催化剂的 NH_3-TPD 谱图

Fig.5 NH_3-TPD profiles of HZSM-5 and boron modification catalysts

HZSM-5 和硼改性催化剂 Py-IR 如图 6 所示，在 1546、1445 和 1489 cm^{-1}处的吸收峰，分别对应 B 酸，L 酸，B 酸和 L 酸共同的酸性位[17]. 表 2 总结了B/L的计算结果. 随着B负载量增加，B/L的总体趋势是增加的，说明硼引入 HZSM-5 后，占据了 HZSM-5 的强酸位，产生新的弱 B 酸位[10].

表 2 HZSM-5 和硼改性催化剂 NH_3-TPD 和 Py-IR 的表征

Table 2 NH_3-TPD and Py-IR characterization of HZSM-5 and boron modification catalysts

Catalysts	T_{peak}/℃		Acid amount/(mmol g^{-1} cat^{-1})			B/L
	LT Peak	HT Peak	Total acidity	Weak acidity	Strong acidity	
HZSM-5	98.8	344.7	0.123	0.080	0.043	2.1
1.1%B/HZSM-5	107.0	–	0.203	0.203	–	2.3
1.3%B/HZSM-5	108.7	–	0.217	0.217	–	2.3
1.5%B/HZSM-5	113.5	–	0.216	0.216	–	2.3
1.7%B/HZSM-5	125.7	–	0.261	0.261	–	2.7

2.2 催化性能

甲苯甲醇烷基化反应：HZSM-5 和硼改性催化剂的催化实验数据见表 3. 从表中可以看出，对二甲苯是甲苯甲醇烷基化反应的主产物，但是催化剂不同催化结果有显著的差异. 以 HZSM-5 作为催化剂时，甲苯转化率为 22.50%，对二甲苯的选择性仅为 64.31%. 对于硼改性的催化剂，随着硼负载量的增加，甲苯转化率逐渐减小，但是对二甲苯选择性逐渐增大. 在 1.7%B/HZSM-5 催化剂上获得 98.57%的对二甲苯选择性，但是甲苯的转化率仅为 3.62%.

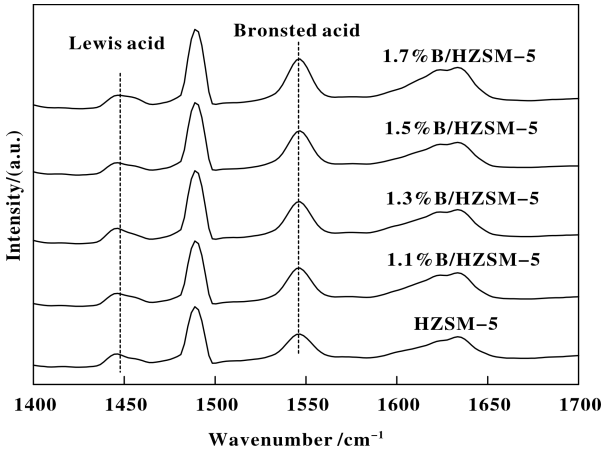


图 6 HZSM-5 和硼改性催化剂的 Py-IR 谱图

Fig.6 Py-IR spectra of HZSM-5 and boron modification catalysts

甲苯转化率降低的原因有两个：首先随着硼负载量增加，催化剂颗粒之间团聚越来越严重(见图 2)，导致总的孔体积和微孔体积减小(见表 1)，影响了甲苯的内扩散和外扩散系数，从而导致甲苯转化率降低[18-20]. 其次是催化剂弱酸位酸量，由于甲苯在强酸位上容易发生烷基化，随着硼负载量增加，弱酸位酸量逐渐增加，因此导致甲苯转化率逐渐减小[7].

HZSM-5 有弱酸位和强酸位，但硼改性后的催化剂仅有弱酸位(见图 5). 在只有弱酸位的催化剂上进行反应，对二甲苯的选择性都大于 95%，说明弱酸位有利于甲苯与甲醇烷基化生成对二甲苯. 随着弱酸位酸量增加，多甲基苯(4-乙基苯，1，2，4-三甲苯和1，2，4，5-四甲基苯)的含量也逐渐减低

表 3 HZSM-5 和硼改性催化剂的催化性能

Table 3 Catalyst performance intoluene alkylation with methanol over the different catalysts

Catalysts	HZSM-5	1.1%B/HZSM-5	1.3%B/HZSM-5	1.5%B/HZSM-5	1.7%B/HZSM-5
Conversion of toluene/%	**22.50**	**11.20**	**9.50**	**8.21**	**3.62**
Products distribution (%(weight percent))					
Benzene	0.17	0.01	0.02	0.01	0.01
Ethyl benzene	0.07	0.05	0.05	0.04	0.02
p-xylene	12.2	9.75	8.57	7.38	3.22
m-xylene	5.39	0.16	–	–	–
o-xylene	1.78	0.32	0.19	0.15	0.07
4-Ethytoluene	1.37	0.37	0.32	0.30	0.20
1,2,4-Trimethylbenzene	0.59	0.40	0.25	0.21	0.07
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	0.02	–	–	–	–
Others	0.19	0.16	0.12	0.12	0.04
Fraction of xylene/%					
***p*-xylene**	**64.31**	**95.31**	**98.00**	**98.01**	**98.57**
m-xylene	26.83	1.56	0.00	0.00	0.00
o-xylene	8.86	3.13	2.00	1.99	1.43

(见表 3)，说明弱酸位增加有利于抑制二甲苯进一步烷基化. 当硼含量大于 1.1%时，在产物中基本检测不到间二甲苯，并且随弱酸位酸量增加，邻二甲苯的选择性也逐渐减小，说明弱酸酸量增加有利于抑制间二甲苯和邻二甲苯的生成，因为产物中间二甲苯和和邻二甲苯主要是由于对二甲苯在催化剂外表面异构化所产生[21]，这表明硼改性导致在 HZSM-5 中生成了新的弱酸位[6,22-23].

与 HZSM-5 相比，在 1.7% B/HZSM-5 催化剂上，总酸量增加了 112%，弱酸位酸量增加了 226%，并且 1.7% B/HZSM-5 的 B/L 比 HZSM-5 的 B/L 增加了 0.6，这表明硼在 HZSM-5 中产生新的弱酸位，并且是弱 B 酸位. 产生弱 B 酸位的原因可能是硼占据了 HZSM-5 中的强酸位，并且产生第二种酸性比桥羟基酸性弱的 BOH 质子中心(见图 7)[10]. 因此在弱 B 酸位最多的 1.7% B/HZSM-催化剂上，获得最高 98.57% 的对二甲苯选择性，所以甲苯甲醇烷基化制对二甲苯的活性位可能是弱 B 酸位.

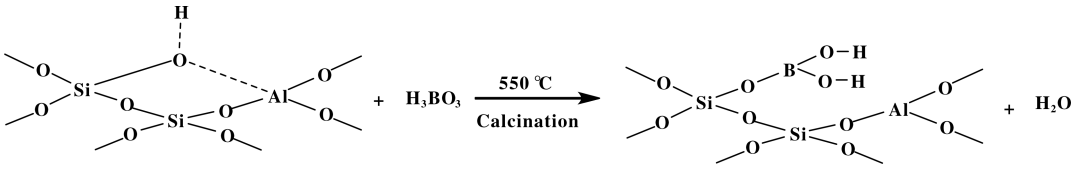


图 7 硼改性产生第二种 BOH 质子中心的示意图

Fig. 7 Schematically illustration of boron modification produce secondary protic centers in (BOH)

3 结论

硼对 HZSM-5 的改性显著影响了甲苯甲醇烷基化制对二甲苯的选择性与转化率. 硼改性消除了催化剂中强酸位对反应的影响，并且随着硼负载量增加，弱酸位酸量增加，通过表征分析可以推断硼引入分子筛后，产生了新的弱 B 酸位，而弱 B 酸位酸量的增加，有利于抑制对二甲苯异构化反应和二甲苯进一步甲基化反应，提高了对二甲苯选择性. 硼改性导致甲苯转化率下降的原因有两个方面：首先随着硼负载量增加，催化剂颗粒之间的团聚越来越严重，导致催化剂的孔体积和微孔体积减小，增加了甲苯的扩散阻力，降低了甲苯的转化率. 其次随着硼负载量增加，弱酸位酸量增加，而在弱酸位上不利于甲苯烷基化，因此甲苯转化率随着硼负载量的增加而减小.

参考文献：

[1] a. Ghani N N M, Jalil A A, Triwahyono S, *et al.* Tailored mesoporosity and acidity of shape-selective fibrous silica beta zeolite for enhanced toluene co-reaction with methanol [J]. *Chem Eng Sci*, 2019, **193**(2): 17-29.

b. Fan Zong-liang(范宗良), Bian Jie(边 杰), Ji Dong(季 东), *et al.* The catalytic performance evaluation of acid-base modified nano-ZSM-11 zeolite on alkylation of benzene with methanol to prepare toluene (改性纳米 ZSM-11 分子筛及其催化苯与甲醇 烷基化反应的性能) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2018, **32**(2): 180-186.

c. 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.

[2] a. Teng H, Wang J, Chen D, *et al.* Silicalite-1 membrane on millimeter-sized HZSM-5 zeolite extrudates: Controllable synthesis and catalytic behavior in toluene disproportionation [J]. *J Membr Sci*, 2011, **381**(1/2): 197-203.

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.

[3] Zhou J, Liu Z, Wang Y, *et al.* Shape selective catalysis in methylation of toluene: Development, challenges and perspectives [J]. *Front Chem Sci Eng*, 2017, **12**(1): 103-112.

[4] Corma A, Sastre G, Viruela P M. A quantum-chemical study of para/ortho-toluene alkylation by adsorbed methoxy species on zeolites [J]. *J Mol Catal A*: *Chem*, 1995, **100**(1): 75-85.

[5] Zhang J, Zhu X, Wang G, *et al.* The origin of the activity and selectivity of silicalite-1 zeolite for toluene methylation to para -xylene [J]. *Chem Eng J*, 2017, **327**(2): 78-85.

[6] Ahn J H, Kolvenbach R, GutIérrez O Y, *et al.* Tailoring p-xylene selectivity in toluene methylation on medium pore-size zeolites [J]. *Micro Mes Mater*, 2015, **210**(5): 2-9.

[7] 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): 16-21.

[8] Lu P, Fei Z, Li L, *et al.* Effects of controlled SiO_2 deposition and phosphorus and nickel doping on surface acidity and diffusivity of medium and small sized HZSM-5 for para-selective alkylation of toluene by methanol [J]. *Appl Catal A*: *Gen*, 2013, **453**(1): 302-309.

[9] Breen J P, Burch R, Kulkarni M, *et al.* Improved selec-

tivity in the toluene alkylation reaction through understanding and optimising the process variables [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2007, **316**(1): 53-60.

[10] Romannikov V N, Ione K G. Alkylation of aromatics on B-containing ZSM-5 zeolites [J]. *Reat Kinet Catal Lett*, 1993, **51**(1): 151-159.

[11] Sayed M B. Origin of boron mobility over boron-impregnated ZSM-5. A combined high-resolution - solid-state 11B nuclear magnetic resonance/infrared spectral investigation [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans* 1: *Phys Chem Condens Phases*, 1987, **83**(6): 1751-1759.

[12] Zhou G, Li J, Yu Y, *et al*. Optimizing the distribution of aromatic products from catalytic fast pyrolysis of cellulose by ZSM-5 modification with boron and co-feeding of low-density polyethylene [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2014, **487**(1): 45-53.

[13] Tominaga K, Maruoka S, Gotoh M, *et al*. HZSM-5 modified by silica CVD for shape-selective production of p-xylene: Influence of in situ and ex situ preparation conditions of the zeolite [J]. *Micro Mes Mater*, 2009, **117**(3): 523-529.

[14] Teng H, Wang J, Ren X, *et al*. Disproportionation of toluene by modified ZSM-5 zeolite catalysts with high shape-selectivity prepared using chemical liquid deposition with tetraethyl orthosilicate [J]. *Chin J Chem Eng*, 2011, **19**(2): 292-298.

[15] Wang C, Zhang Q, Zhu Y, *et al*. p- Xylene selectivity enhancement in methanol toluene alkylation by separation of catalysis function and shape-selective function [J]. *Mol Catal*, 2017, **433**(2): 42-49.

[16] 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.

[17] Wang C, Wang Y, Chen H, *et al*. Effect of phosphorus on the performance of IM-5 for the alkylation of toluene with methanol into p-xylene [J]. *Comptes Rendus Chim*, 2019, **22**(1): 13-21.

[18] Li J, Ji W, Liu M, *et al*. New insight into the alkylation-efficiency of methanol with toluene over ZSM-5: Microporous diffusibility significantly affects reacting-pathways [J]. *Micro Mes Mater*, 2019, **282**(2): 52-59.

[19] Al-khattaf S. Xylenes Reactions and diffusions in ZSM-5 zeolite-based catalyst [J]. *Indus & Eng Chem Res*, 2007, **46**(1): 59-69.

[20] Krej Cí A, Al-khattaf S, Ali M A, *et al*. Transalkylation of toluene with trimethylbenzenes over large-pore zeolites [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **377**(1/2): 99-106.

[21] Sotelo J L, Uguina M A, Valverde J L, *et al*. Deactivation of toluene alkylation with methanol over magnesium-modified ZSM-5 Shape selectivity changes induced by coke formation [J]. *Appl Catal A: Gen*, 1994, **114**(2): 273-285.

[22] Zhou J, Wang Y, Zou W, *et al*. Mass transfer advantage of hierarchical zeolites promotes methanol converting into para-methyl group in toluene methylation [J]. *Indus & Eng Chem Res*, 2017, **56**(33): 9310-9321.

[23] Van Miltenburg A, Pawlesa J, Bouzga A M, *et al*. Alkaline modification of MCM-22 to a 3D interconnected pore system and its application in toluene disproportionation and alkylation [J]. *Top Catal*, 2009, **52**(9): 1190-1202.

The Effect of Boron on HZSM-5 Zeolite Acidity and Shape Selectivity

WU Chao, JI Dong, DONG Peng, LI Hong-wei, LI Gui-xian

(*School of Petrochemical Engineering Lanzhou university of Technology*, *Lanzhou* 730050)

Abstract: The effect of boron on acidity of HZSM-5 and the alkylation of toluene with methanol into *p*-xylene was studied. The catalyst was characterized by XRD, SEM, N_2 adsorption/desorption isotherms, NH_3-TPD and Py-IR. The results of characterization indicate that boron-modified catalyst had almost no strong acid but more than weak acid amount of HZSM-5. As the increase of boron content, both weak acidity and B/L were increased, and new weak acidity were formed on HZSM-5. Xylene isomerization reaction and xylene further methylation were inhibited over weak acidity. Experimental data show that with the increase of weak acidity, the selective of p-xylene generally increase and toluene conversion decrease. As compared with HZSM-5, the amount of weak acidity for 1.7B%/HZSM-5 was increased 226%. Thus, 1.7%B/HZSM-5 catalyst showed the selectivity of *p*-xylene was 98.57%.

Key words: toluene; *p*-xylene; acidity; selectivity; alkylation