

载体硅烷化改性对 W/MCM-22 催化剂上 甲烷脱氢芳构化反应性能的影响

朱曙明, 黄利强, 曾金龙, 林国栋, 张鸿斌*

(厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要:用正硅酸乙酯 (TEOS) 和三甲基氯硅烷 (TMCS) 为硅烷化试剂, 分别对 MCM-22 分子筛进行表面改性处理, 考察其对所承载 W/MCM-22 基催化剂上甲烷脱氢芳构化 (DHAM) 反应性能的影响, 结果表明, TEOS 或 TMCS 对 MCM-22 分子筛载体的硅烷化处理主要导致分子筛外表面最强和最弱的表面酸性位被消去, 分子筛孔道内的 B 酸位 (芳构化中心) 几不受影响; 在 DHAM 反应化学上表现为: CH_4 转化率大体持平, 但芳烃选择性明显上升, 催化剂的结焦/积碳速率有所减缓, 单程操作寿命明显延长. 在经硅烷化处理的 8% W-0.6% Zn/MCM-22 催化剂上, 苯选择性最高达 73.1% (相应甲烷转化率为 15.3%), 是未经硅烷化处理相应参比样 (61.3%) 的 ~1.2 倍, 单程操作寿命从 300 min 延长至 470 min (就同等芳烃产率水平而言); 类似的结果在 Mo 促进的 W/MCM-22 体系上也观察到. 经硅烷化改性催化剂上可溶性积炭主要是分子量较低 (在 200~400 范围) 的饱和脂肪烃聚合物, 而未经硅烷化处理参比样的可溶性积炭分子量多在 500 以上.

关键词:硅烷化; 甲烷; 芳构化; 苯; W/MCM-22 基催化剂

中图分类号: O 643

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2006)02-0215-06

催化剂的表面酸性位 (特别 B 酸位) 在甲烷无氧脱氢芳构化 (DHAM) 反应中起着重要作用^[1]. 分子筛孔道内的 B 酸位被认为是负责 DHAM 反应中间物 (乙烯) 进一步芳构化的活性中心. 然而, 在 HZSM-5 沸石分子筛担载催化剂催化的 DHAM 反应中发现, 催化剂外表面的 B 酸位由于缺少空间约束, 不具催化择形性, 同时还容易导致结焦或大分子烃类的生成, 降低催化剂的单程操作寿命. 采用适当的硅烷化试剂, 尤其是动态直径够大 (如 0.7 nm) 并具碱性的大分子有机硅烷, 对分子筛进行处理改性, 可限制硅烷化主要在分子筛外表面及孔道口进行^[2-4]. 通过有机硅烷分子与分子筛外表面酸性位的相互作用, 导致后者部分脱羟、脱铝 (补硅), 以调控分子筛外表面酸性位的浓度和强度分布, 预期对所担载催化剂上 DHAM 的反应性能可产生重要影响.

本文报道以正硅酸乙酯 (TEOS) 和三甲基氯硅烷 (TMCS) 为硅烷化试剂, 对 MCM-22 分子筛进行表面处理改性, 用其作为载体制备甲烷脱氢芳构化 W/MCM-22 基催化剂, 通过反应活性评价, 结合催化剂体系的 XRD、FTIR、 NH_3 -TPD 等表征信息, 讨论载体

分子筛硅烷化对相应 W/MCM-22 基催化剂 DHAM 性能的影响.

1 实验

1.1 分子筛载体的硅烷化改性

三甲基氯硅烷 (TMCS) 改性操作如下: 将计量的 TMCS 甲苯溶液浸渍于 MCM-22 分子筛载体上, 在室温下磁力搅拌, 后转移至砂芯漏斗、抽滤, 用计量 CCl_4 和丙酮洗涤, 于 393 K 温度下烘干即得 TMCS 改性的 MCM-22 沸石分子筛试样, 标记为 MCM-22 (TMCS).

正硅酸乙酯 (TEOS) 改性操作如下: 令 MCM-22 分子筛于 773 K 温度下焙烧 2 h, 后在 298 K 温度下导入 N_2 载 TEOS 蒸汽 (0.1 MPa) 对其处理 40 h, 即得 TEOS 改性的 MCM-22 分子筛, 标记为 MCM-22 (TEOS).

1.2 催化剂的制备

催化剂采用等容浸渍法制备. 不论载体经硅烷化改性与否, 相应之非促进型 $\text{WO}_x/\text{MCM-22}$ 催化剂的制备按先前报道的方法^[5]进行. 促进型 $\text{WO}_x\text{-AO}_y/\text{MCM-22}$ 催化剂 (其中 A 代表 Zn 或 Co, Mo) 的制备程序^[6]大致为: 将含计量 W 的 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 和含计量 Zn、Co 的硝酸盐, 或计量 Mo 的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 混合溶于水并经 H_2SO_4 酸化配制成 pH ~ 1.25 的水溶液, 后将该溶液浸渍在预先经 393 K 烘干处理 2 h 的计量

收稿日期: 2005-10-25

基金项目: 国家重点基础研究规划项目“天然气、煤层气优化利用的催化基础” (G1999022400) 资助

作者简介: 朱曙明 (1975 -), 男, 硕士研究生.

* 通讯作者: hbzhang@xmu.edu.cn

经硅烷化改性 MCM-22 分子筛载体上,浸渍后的试样经 393 K 温度烘干 2 h, 773 K 焙烧 4 h, 即得负载/促进型 $WO_x-AO_y/MCM-22$ (TMCS 或 TEOS) 催化剂. 制备好的催化剂经压片、破碎, 筛出 40-60 目备用.

1.3 催化剂的评价

甲烷非氧化催化脱氢芳构化反应活性评价在常压固定床气体连续流动反应器进行. 每次试验催化剂用量为 0.5 g; 以含 8% N_2 (GC 分析内标, 纯度为 99.99%) 的 CH_4 (纯度为 99.99%) 作原料气, 反应活性评价在 0.1 MPa、1 073 K、 $GHSV = 1\ 500\ mL$ (STP) $\cdot h^{-1} \cdot (g-catal.)^{-1}$ 的条件下进行 (除非另作说明). 催化剂先在纯 N_2 气氛保护下程序升温至 1 073 K, 后直接导入反应原料气进行反应. 反应物和产物由两台在线气相色谱仪 (102 GD 型和 GC-950 型) 的热导检测器联合作在线分析; 前者为单柱单气路, 色谱柱填料为 5A 分子筛, 柱长 2 m, 用 H_2 作为载气, 用以分析 N_2 、 CH_4 和 CO ; 后者为双柱双气路, 色谱柱填料分别为 Porapak-Qs 和 D. N. P., 柱长均为 2 m, 用 H_2 作为载气, 分别分析 CH_4 、 N_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CO_2 等和 CH_4 (含 N_2)、苯、甲苯、二甲苯等两组产物. 甲烷转化率和各含碳产物的选择性皆由内标法计算. 催化剂上积炭量由热重分析法测量.

1.4 催化剂的表征

物料的相分析在 Rigaku Rotaflex D/Max-C 型转靶 X 射线粉末衍射仪上进行, 以 Cu-K 为辐射源, 工作电流 30 mA, 电压 40 kV, 石墨单色器, 连续扫描速度为 5.9 min. 红外吸收光谱在 Nicolet 740sx FTIR 型红外光谱仪上观测, 用 MCT-B 探测器, 扫描波数范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描累积次数 32 次. 质谱分析在 Finnigan Mat-LCQ 液质联用质谱仪上进行, 使用 APCI 常压化学电离源, 源电压 4.5 kV, 源电流 5.0 μA , 蒸发温度 673 K; 鞘气 (N_2) 流速

40 mL/min, 辅助气 (N_2) 流速 10 mL/min; 使用毛细管加热柱, 毛细管温度 448 K, 电压 -4.5 V; 以甲醇为流动相, 流速为 1 mL/min; 样品用甲醇为溶剂溶解, 采用正离子检测.

NH_3 -TPD 测试在常规程序升温-GC 组合装置上进行. 每次实验试样用量 50 mg. TPD 测量开始之前, 待测试样先经高纯 He 在 773 K 温度下预处理 30 min, 接着在 He 气流中冷却至 373 K, 导入氨气让其吸附 1 h, 吸附平衡后用载气 He 气 (流速为 50 mL/min) 在该温度下吹扫 1 h, 后降至室温, 继续以 He 作为脱附载气 (流速为 30 mL/min), 始以 15 K/min 的升温速率进行 TPD 测量.

2 结果与讨论

2.1 载体硅烷化处理对 W/MCM-22 催化剂上 DHAM 反应活性的影响

图 1(A) 示出不同 TEOS 硅烷化处理时间对相应催化剂 8% W/MCM-22 (TEOS) 上 DHAM 反应性能的影响. 随着 TEOS 硅烷化处理时间的延长, 甲烷转化率虽大体持平 (保持在 11% ~ 12% 之间), 但苯选择性先是逐步提高, 处理 40 h 时达到极大值 85.0%, 后随着处理时间延长转而下降; 这可能与硅烷化处理时间过长, 导致烷基堵塞分子筛孔道, 孔道内表面 B 酸位无法发挥其作用有关.

图 1(B) 示出室温下浓度为 2.4% (摩尔比) 的 TMCS-甲苯溶液对 MCM-22 分子筛进行硅烷化处理 (溶液用量: 10 mL/g 分子筛) 对相应催化剂上 DHAM 反应性能影响的评价结果. 随着 TMCS 溶液处理时间的延长, 甲烷转化率呈缓慢下降之势, 但苯选择性相应上升, 并当处理 2.2 h 时达到极大值.

图 2 示出不同浓度 TMCS 甲苯溶液对载体 MCM-22 进行硅烷化处理对相应催化剂上 DHAM 反

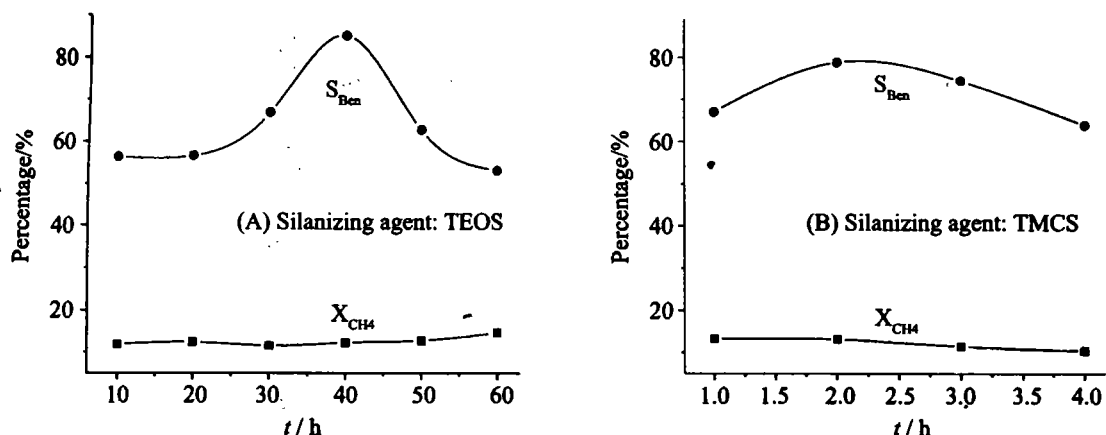


图 1 载体硅烷化处理时间对相应催化剂上 DHAM 反应性能的影响

Fig. 1 Effect of time for the support silanization on DHAM reactivity over the W/MCM-22 catalyst

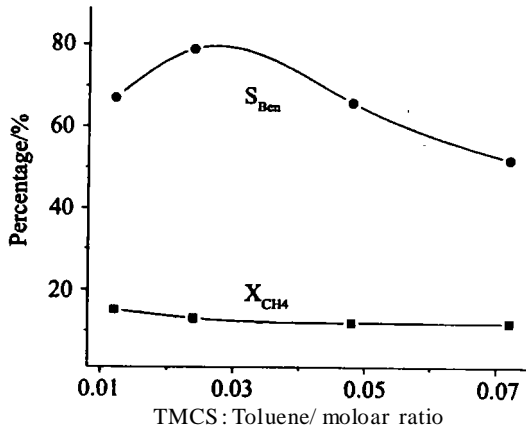


图 2 TMCS-甲苯溶液浓度对相应催化剂上 DHAM 反应性能的影响

Fig. 2 Effect of concentration of TMCS-toluene solution on DHAM reactivity over the W/MCM-22 catalyst

反应性能影响的评价结果.随着 TMCS-甲苯溶液浓度的提高(溶液用量:10 mL/g 分子筛,处理时间均为 2.2 h),甲烷转化率略微下降,但苯选择性明显上升,并当该溶液浓度为 2.4% (摩尔比)时达到极大:苯选择性达 78.9%,相应甲烷转化率为 13.0%;之后,随着该溶液浓度继续上升苯选择性转而呈下降之势.

表 1 示出载体分子筛经硅烷化处理之相应催化剂的最佳活性及其单程操作寿命.可以看出,对分子筛载体进行适当硅烷化处理能促进相应催化剂上 DHAM 的反应活性(主要是芳烃选择性)大幅度地提高,催化剂的单程操作寿命也有所延长.两种硅烷化剂(TEOS 和 TMCS)相比较而言,载体经 TEOS 硅烷化处理的催化剂苯选择性虽提高 6.1 个百分点(6.1%),但单程操作寿命却缩短 ~40 min;这可能是由于 8% W/MCM-22 (TEOS-40h) 催化剂的表面强酸位(主要是 B 酸位)较 8% W/MCM-22 (TMCS-2.2h) 的多,前者芳构化活性虽较高,但同时也容易导致结焦并迅速堵塞分子筛孔道,阻止了反应的进行.经 TMCS 硅烷化改性的 W/MCM-22 催化剂在保持较高活性(甲烷转化率和苯选择性分别达 13.0% 和 78.9%)的同时,单程操作寿命也较长.本文后续工作都选用 TMCS-甲

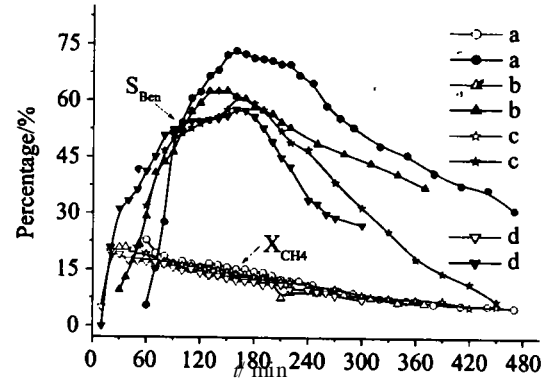


图 3 载体经 TMCS 硅烷化处理的单促进催化剂及相应参比体系上 DHAM 的反应活性

a) 8% W-0.6% Zn/MCM-22 (TMCS); b) 8% W-0.5% Mo/MCM-22 (TMCS); c) 8% W-0.6% Zn/MCM-22; d) 8% W-0.5% Mo/MCM-22

Fig. 3 DHAM reactivity over the singly promoted catalysts treated by the silanization and the related systems

苯溶液作为硅烷化剂对载体 MCM-22 分子筛进行改性处理,考察相应催化剂上 DHAM 的反应化学行为,并对相应催化体系进行物化表征,以期弄清载体硅烷化处理的促进作用本质.

2.2 载体经硅烷化处理的促进型 W/MCM-22 基催化剂上 DHAM 的反应活性

载体经 TMCS 硅烷化处理的单促进 W-Zn (或 Mo)/MCM-22 催化剂上 DHAM 反应的活性评价结果示于图 3.在经硅烷化处理的单促进 W-Zn (或 Mo)/MCM-22 催化剂上,甲烷转化率虽大体持平,但苯选择性却明显提高,单程操作寿命也有所延长.与不经硅烷化处理的参比样(图 3c)相比,经硅烷化处理的 8% W-0.6% Zn/MCM-22 (TMCS) 催化剂上,苯的选择性达到 73.1%,是前者(61.3%)的 ~1.2 倍,单程操作寿命从 300 min 延长到 470 min(就同等芳烃产率水平而言);类似的结果在 Mo 促进的体系(图 3b 对图 3d)也观察到.

图 4 给出载体经 TMCS 硅烷化处理的双促进催

表 1 载体分子筛硅烷化处理前后相应催化剂上 DHAM 反应活性的比较

Tab. 1 Comparison between DHAM activities over the 8% W/MCM-22 catalysts before and after the silanization treatment

催化剂	CH ₄ 转化率/ %	选择性 / C %		单程反应寿命/ min
		Ben.	Tol.	
8% W/MCM-22	11.4	59.0	1.98	240
8% W/MCM-22 (TMCS-2.2 h)	13.0	78.9	3.66	240
8% W/MCM-22 (TEOS-40 h)	12.2	85.0	4.12	200

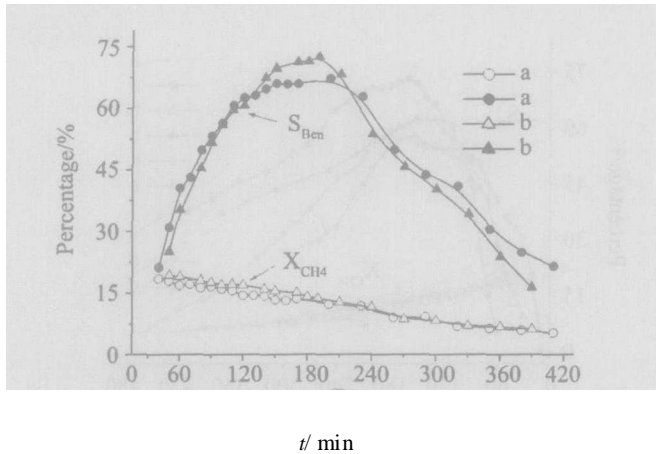


图4 载体经 TMCS 硅烷化处理的双促进催化剂及其参比体系上 DHAM 的反应活性
 a) 8 % W-0.1 % Co-0.4 % Mo/ MCM-22 (TMCS) ;
 b) 8 % W-0.1 % Co-0.4 % Mo/ MCM-22

Fig.4 DHAM reactivity over the doubly promoted catalyst treated by the silanization and the reference system

化剂及相应参比体系上 DHAM 反应活性的比较。与单促进催化剂上的情形相似,载体硅烷化处理的贡献主要在于改善催化剂的抗结炭性能;在维持较高反应活性水平的同时,延长催化剂的单程操作寿命。

先前有关 W/ HZSM-5 基催化剂的研究^[5]结果表明,表面碳化钨物种是甲烷活化脱氢的活性中心,分子筛孔道内的 B-酸位是中间产物乙烯后续芳构化的活性中心;但强的表面 B-酸位也容易引发结焦,进而覆盖活性表面或堵塞分子筛孔道,导致催化剂失活。在另一方面,表面 B-酸位的大量消去虽有助于抑制或减轻结焦,但也势必降低苯的生成选择性;来不及进行芳构化的中间产物乙烯也可能脱氢成碳或聚合成焦,导致催化剂失活。因此,对于催化剂表面酸性位的浓度和强度分布的调控存在一个最佳“调控度”。与通过添加金属氧化物促进剂以调控催化剂表面酸性的情形有所不同,利用硅烷化的办法对分子筛载体进行表面处理可以更具针对性;由于可选择动态直径够大的硅烷化剂分子,使之难以进入分子筛内孔道,被调变/消去的主要是外表面的酸性位(尤其强 B 酸位),分子筛孔道内的 B 酸位(芳构化中心)几不受影响;在消去容易导致催化剂结焦失活的外表面 B 酸位的同时,却并不(或少)伤及内表面芳构化中心,因此在反应化学行为上表现为:CH₄ 转化率虽持平或略微下降,但苯的生成选择性却明显上升,催化剂的结焦/积碳进程一定程度上受到抑制,单程操作寿命有所延长。

2.3 催化剂的表征

(1) XRD 表征

图 5 示出载体经硅烷化处理的催化剂的 XRD 谱。不同硅烷化剂处理的催化剂,其 XRD 特征衍射峰的位置、峰形及相对强度(图 5 c ~ g)与不经硅烷化处理的参比样的(图 5 a 和 b)均十分相近,表明硅烷化处理在总体上并不改变 MCM-22 分子筛载体的晶相结构。在 $2\theta = 33^\circ \sim 35^\circ$ 区出现有别于 MCM-22 分子筛载体的较宽而弱的衍射峰,该峰实际上包含 $2\theta = 33.5^\circ$ 和 34.1° 两个子峰,分别可归属于 MCM-22 分子筛和 WO₃ 微晶所贡献^[7];但属于 WO₃ 微晶的衍射峰($2\theta =$

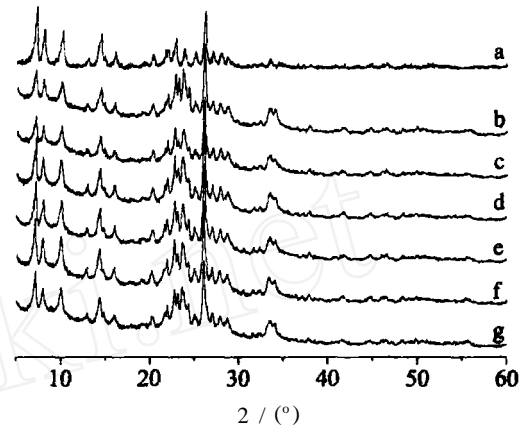


图 5 一系列催化剂及相关参比体系的 XRD 谱
 a) MCM-22; b) 8 % W/ MCM-22; c) 8 % W/ MCM-22 (TMCS); d) 8 % W/ MCM-22 (TEOS); e) 8 % W-0.6 % Zn/ MCM-22 (TMCS); f) 8 % W-0.5 % Mo/ MCM-22 (TMCS); g) 8 % W-0.1 % Co-0.4 % Mo/ MCM-22 (TMCS)

Fig.5 XRD patterns of a series of catalysts and the related reference systems

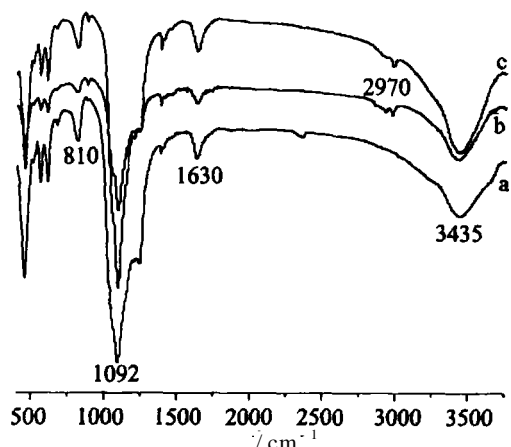


图 6 硅烷化载体负载催化剂及其参比体系的红外光谱
 a) W/ MCM-22; b) W/ MCM-22 (TEOS-40 h);
 c) W/ MCM-22 (TMCS-2 h)

Fig.6 FTIR spectra of the catalysts treated by the silanization and the reference system

34.1°) 的强度甚弱,峰形较宽,暗示 WO_3 微晶粒径小,被负载 W 组分相当均匀地分散在分子筛载体上。

(2) FT-IR 表征

图 6 给出载体分子筛经 TMCS 或 TEOS 硅烷化处理前后相应催化剂的红外光谱。其中 $1\ 092$ 和 $810\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰系源于载体 MCM-22 分子筛骨架 Si-O 和 Si-O-Si 的伸缩振动^[8]。硅烷化前后这两个峰的位置并无明显迁移,暗示沸石分子筛骨架并不发生明显变化。在 $3\ 435$ 和 $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 处的两个吸收峰可分别归属于表面羟基的伸缩和弯曲振动^[8]。值得注意的是, $2\ 970\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰只在经过 TMCS 或 TEOS 硅烷化处理的试样上才观察到,它们可归属于甲基(- CH_3)的不对称 C-H 伸缩振动^[9]。这一结果为经硅烷化的 MCM-22 表面挂接上硅烷基团提供直接的谱学证据。

(3) NH_3 -TPD 表征

图 7 示出经不同硅烷化剂处理的分子筛载体及相关参比体系的 NH_3 -TPD 测试结果。经硅烷化处理的分子筛 NH_3 -TPD 谱峰的峰形走势及其归属与未经硅烷化的试样相近(图 7 a, b, c),但峰的强度分布有所变化:经 TEOS 或 TMCS 硅烷化的试样,同时发生低温峰峰温位置上移(从 $404\ \text{K}$ 移至 407 、 $420\ \text{K}$)和高温峰峰温位置下移(从 $721\ \text{K}$ 移至 716 、 $710\ \text{K}$),谱峰总面积强度均有所下降;表明表面酸位、尤其是最强和最弱的表面酸位明显减少,故而导致中强酸位在总表面酸位中所占份额相应提高。由此可见,硅烷化处理的确能在一定程度上对分子筛载体的表面酸性位的浓度及强度分布起调变作用。

硅烷化对载体分子筛表面酸性位的调变作用,必然对相应催化剂表面酸性位的浓度及强度分布产生影

响,图 7 d, e 和 f 所示 NH_3 -TPD 测试结果为这种影响提供了直接的实验证据。与不经硅烷化处理的催化剂(图 7d)相比,经硅烷化处理的催化剂(图 7 e 和 f)的低温峰(主要源于 L-酸位上 NH_3 吸附物种的脱附)的面积强度均明显下降,峰温位置不同程度地上移,暗示在低温峰区一些最弱的酸性位首先被消去;与此同时,高温峰(主要源于 B-酸位上 NH_3 吸附物种的脱附)位置均不同程度地下移(从参比样的 $692\ \text{K}$ 下移至 $680\ \text{K}$ 或 $673\ \text{K}$),面积强度也明显下降,暗示在高温峰区被消去的首先是一些最强的酸性位。由此看来, TMCS 或 TEOS 对 MCM-22 分子筛的硅烷化处理,其对强酸中心和弱酸中心的影响趋势几乎相同-首先被消去的是一些最强和最弱的表面酸性位。外表面强酸位(主要是强 B 酸位)的消去有助于抑制结焦,于是促进芳烃选择性的提高和催化剂单程操作寿命的延长。

(4) 质谱表征

为进一步了解催化剂结焦的性质,遂利用液质联用技术对两种催化剂上可溶性碳沉积物作质谱分析,结果表明,经硅烷化处理的两种催化剂上可溶于 CH_2Cl_2 的碳沉积物的质谱图十分相近,它们都属于一些长链饱和脂肪烃;丰度最高的分子量为 282.4 ,其次是 256.5 和 392.0 ,分子量较高的其他聚合物相对含量甚低;这与未经硅烷化处理的催化剂上可溶性碳沉积物的分子量分布有明显区别,后者最丰沉积物的分子量为 667.4 ,其它的主要都在 523.6 以上。由此可见,经硅烷化处理的催化剂上结焦主要是分子量较低(在 $200 \sim 400$ 范围)的饱和脂肪烃聚合物,而未经硅烷化处理的催化剂,其可溶性碳沉积物的分子量大多在 500 以上,低分子量脂肪烃沉积物的含量很低;造成这种差别很可能与硅烷化处理导致催化剂外表面 B 酸

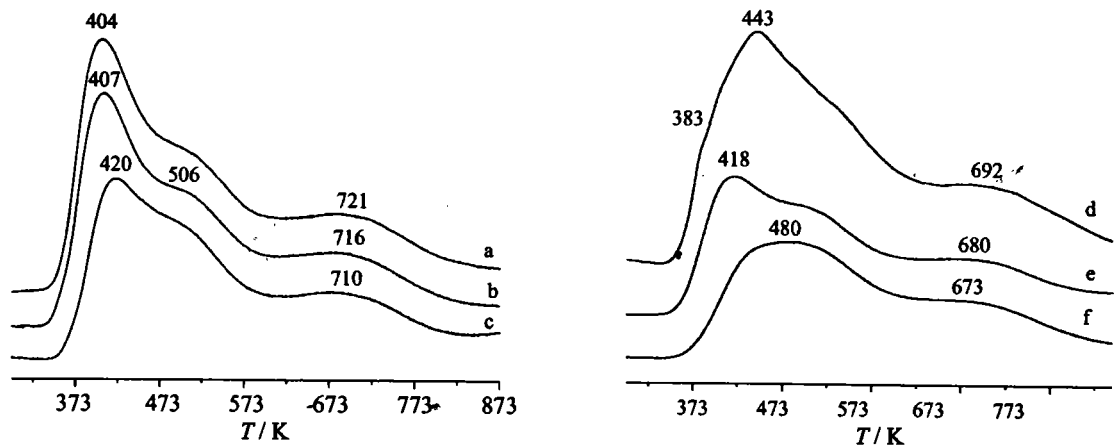


图 7 硅烷化载体负载催化剂及相关参比体系的 NH_3 -TPD 谱

a) MCM-22; b) MCM-22 (TEOS); c) MCM-22 (TMCS); d) 8% W/MCM-22; e) 8% W/MCM-22 (TEOS-40); f) 8% W/MCM-22 (TMCS-2.2 h)

Fig. 7 NH_3 -TPD profiles of the catalysts treated by the silanization and the related systems

位的浓度和强度大为下降密切相关。

参考文献:

- [1] 曾金龙,熊志涛,林国栋,等.强酸促进的 W/ HZSM-5 基催化剂上甲烷非氧化脱氢芳构化 [J]. 高等学校化学学报,1998,19(1):123-125.
- [2] 杨儒,何瑞德,雷依庆.硅烷对 HZSM-5 沸石分子筛的改性研究 [J]. 燃烧化学学报,1995,23(1):36-42.
- [3] 王红霞,谭大力,徐奕德,等.硅烷化处理对 Mo/ HZSM-5 催化剂上甲烷脱氢芳构化活性的影响 [J]. 催化学报,2004,25(6):445-449.
- [4] 汪哲明,田志坚,滕飞,等.硅烷化处理对 Pt/ SAPO-11 催化正十二烷临氢芳构化反应性能的影响 [J]. 催化学报,2005,26(9):819-823.
- [5] Xiong Z T, Zhang H B, Lin G D, et al. Study of W/ HZSM-5 based catalysts for dehydro-aromatization of CH₄ in absence of O₂ II: Action of promoters Zn and Li [J]. Catal. Lett., 2001, 74 (3/4): 233 - 239.
- [6] Huang L Q, Yuan Y Z, Zhang H B, et al. Dehydro-aromatization of CH₄ over W-Mn(or Zn, Ga, Mo, Co)/ HZSM-5 (or MCM-22) catalysts [J]. Stud. Surf. Sci. Catal., 2004, 145:565-570.
- [7] 黄利强,曾金龙,林国栋,等.甲烷无氧脱氢芳构化双促进 W/ MCM-22-基催化剂研究 [J]. 化学学报,2004,62(18):1706-1712.
- [8] Unverricht S, Hunger M, Ernst S. Zeolite MCM-22: synthesis, de-alumination and structural characterization [J]. Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, 84:37-44.
- [9] 唐恢同. 有机化合物的光谱鉴定 [M]. 北京:北京大学出版社,1992:128.

Effect of Silanization on Catalytic Performance of W/ MCM-22 for Dehydro-aromatization of Methane

ZHU Shu-ming, HUANG Li-qiang, ZEN G Jin-long,
LIN Guo-dong, ZHANG Hong-bin*

(College of Chemistry & Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: With tetraethyl-orthosilicate (TEOS) and trimethylchlorosilane (TMCS) as silanizing agents, MCM-22 zeolite support was modified by the silanization using the chemical vapor-treatment or the solution graft method. The effect of silanization of MCM-22 on dehydro-aromatization of CH₄ in absence of O₂ over W/ MCM-22 based catalysts was investigated. The results of the reaction activity assay and the spectroscopic characterization of the catalyst systems indicated that the silanization of MCM-22 zeolite support led mainly to selective elimination of the strongest and the most weak acidic sites at the external surface of MCM-22, while the Bronsted acidic sites at the internal surface of the zeolite channel were almost uninfluenced, with the corresponding reaction-chemical behaviors in little change in methane conversion but marked enhancement of the selectivity to aromatic hydrocarbons (benzene and toluene), and the alleviation of coke deposition, as well as the improvement of the durability of the catalyst. Over a silanized 8% W-0.6% Zn/ MCM-22 catalyst, 73.1% selectivity of benzene formation (at 15.3% conversion of CH₄) could be achieved in the initial 2.5 h of reaction under reaction condition of 0.1 MPa, 1 073 K, GHSV = 1 500 mL (STP) · h⁻¹ · (g-catal.)⁻¹, which was ~ 1.2 times that (61.3%) of the unsilanized counterpart. The duration of single-pass operation of the catalyst was prolonged to 470 min from the original 300 min, and the CH₂Cl₂-soluble coke deposits were mainly a series of polymer of saturated aliphatic hydrocarbons with molecular weight in range of 200 ~ 400.

Key words: silanization; methane; dehydro-aromatization; benzene; W/ MCM-22-based catalyst.