

W-ZSM-5 催化剂 C₄ 烯烃裂解制丙烯催化性能研究

张建军, 周钰明¹⁾, 杨抗震, 唐梦涵, 张一卫

(东南大学 化学化工学院, 江苏 南京 211189)

摘 要: 采用浸渍法制备了 W-ZSM-5 催化剂, 用 X-射线衍射(XRD)、N₂ 吸附、NH₃-TPD 和 H₂-TPR 等表征手段, 研究了 W 的添加对 HZSM-5 催化剂物化性质的影响, 并考察了 W-ZSM-5 催化剂在 C₄ 烯烃催化裂解制丙烯反应中的催化性能。结果表明, W 的添加中和了催化剂的部分强酸位, 降低了催化剂的酸性和酸强度, 抑制了芳构化和氢转移等副反应的发生, 增强了催化剂的抗积炭性能, 促进了催化裂解过程中歧化反应的发生, 有利于提高丙烯的选择性和收率。当 W 含量为 3.2% 时, 催化剂的丙烯选择性和收率值达到最大, 分别为 47.4% 和 41.3%。

关 键 词: ZSM-5; 钨; C₄ 烯烃; 催化裂解; 丙烯

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

丙烯是仅次于乙烯的最重要的有机化工原料之一, 主要用于生产聚丙烯、丙烯腈以及丙烯酸等产品, 受丙烯衍生物需求增长的影响, 未来丙烯的需求将会提高^[1~4]。由于我国蒸汽裂解装置和催化裂化装置副产大量的 C₄ 烯烃, 如何将大量过剩、廉价的 C₄ 烯烃通过催化裂解反应制得市场紧缺的、有附加值的丙烯, 是当前研究的热点和难点^[5~8]。C₄ 烯烃催化裂解制丙烯反应主要是利用具有独特孔道结构、较高的择形催化性能和强酸性的 HZSM-5 分子筛催化剂^[9~13], 而未改性的 HZSM-5 分子筛催化剂的催化裂解性能较低。因此, 对 HZSM-5 分子筛催化剂的修饰和改性是烯烃催化裂解反应的研究重点。刘爱松^[14]等研究了 SiO₂ 改性的 HZSM-5 催化剂在 C₄ 烯烃催化裂解反应中的性能, 指出具有适当孔结构和酸性的催化剂催化裂解性能较好; 杨抗震^[15]等研究了水蒸气处理对 P-ZSM-5 催化剂在烯烃催化裂解反应中的性能, 结果表明 P 的添加增强了催化剂的水热稳定性, 但丙烯选择性和收率不高; 任丽萍^[16]等研究了 La-ZSM-5 催化剂在 C₄ 烯烃催化裂解制丙烯反应中的催化性能, 结果表明 La 的添加有利于 ZSM-5 分子筛表面酸性的调变, 但烯烃转化率较低。而将 W-ZSM-5 催化剂用于烯烃催化裂解制丙烯反应, 国内还未见研究报导。

W 改性的催化剂具有一定的酸性, 有利于丁烯

的异构化^[17, 18], 且过渡金属离子交换的沸石分子筛催化剂活性和选择性较好, 有利于烯烃的裂解^[19]。因此, 采用浸渍法制得了 W-ZSM-5 催化剂并考察了该催化剂的烯烃裂解制丙烯反应性能, 以期得到具有良好裂解性能的烯烃裂解催化剂。

1 实验部分

1.1 W-ZSM-5 催化剂的制备

将一定硅铝比的 NaZSM-5 分子筛原粉用质量分数为 6% 的稀硝酸在 90 °C 下交换 3 次, 每次交换 2 h, 120 °C 干燥 12 h, 550 °C 焙烧 6 h, 得 HZSM-5 分子筛。

配置一定浓度的 (NH₄)₂WO₄ 水溶液, 用质量分数为 2% 的稀硫酸调节 pH 值为 2.0 ~ 3.0, 加入一定 Si/Al 比的 HZSM-5 分子筛(液固比为 4 ~ 5), 80 °C 浸渍 2 h, 120 °C 干燥 12 h, 加入粘结剂硅溶胶(粘结剂与分子筛的质量比为 0.43), 成型, 580 °C 焙烧 4 h, 得到 W 含量分别为 0.6%, 1.9%, 3.2%, 4.5% 的催化剂样品。按催化剂中 W 含量的不同, 分别记为 W(x)-ZSM-5, x 表示不同的 W 含量。

1.2 催化剂的表征

催化剂的晶相采用日本岛津公司 XD-3A 型 X 射线衍射仪测定, Cu K_α 靶, 扫描速率为 5° ·

收稿日期: 2007-12-10; 修回日期: 2008-01-22.

基金项目: 中国石化安庆分公司(G2520-06-ZS-0290)和教育部新世纪优秀人才计划(NCET-04-0482)资助项目.

作者简介: 张建军, 男, 生于 1984 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, Tel: 025-52090617, E-mail: fchem@seu.edu.cn.

min⁻¹；催化剂比面积的测定在 TriStar 3000 型物理吸附仪上进行；NH₃-TPD 实验在 TP-5000-II 多用吸附仪上进行：催化剂压片成型并粉碎至(0.450 ~ 0.280 mm)，称取样品 150 mg，装入内径为 3 mm 的反应管中，550 ℃、He 气氛中高温处理 2 h，降至室温，饱和吸附 NH₃，升温至 100 ℃，He 气吹扫 1 h，以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率开始程序升温脱附，根据脱附峰的温度及面积可以确定催化剂样品的酸强度和酸量；H₂-TPR 实验在 TP-5000-II 多用吸附仪上进行：催化剂压片成型并粉碎至(0.450 ~ 0.280 mm)，称取样品 150 mg，装入内径为 3 mm 的反应管中，120 ℃、N₂ 气氛中处理 2 h，通 H₂ 气，以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率开始程序升温脱附。热重分析在 LCT 型差热-热重分析仪(北京光学仪器厂)上进行，取样品 20 mg 置于流速为 40 mL·min⁻¹ 的空气流中，以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率由室温升至 800 ℃，根据样品的失重量可得积炭量。

1.3 催化剂的活性评价

反应在微型气固反应装置上进行，采用内径为 10 mm 的石英管反应器，催化剂装量 0.3 g，原料采用 1-丁烯(纯度大于 99.8%，扬子石化生产)，原料气经预热后进入反应器，反应温度为 550 ℃，反应时间为 2 h。产物采用福力 9790 气相色谱在线分析，HP-PLOT/Al₂O₃ 柱，FID 检测，面积归一法定量。丁烯转化率定义为转化的丁烯的量占起始丁烯总量的分数，产物的选择性定义为转化单位质量的丁烯所生成的产物的质量。

2 结果与讨论

2.1 W-ZSM-5 催化剂的 XRD 表征

从图 1 可以看出，W-ZSM-5 分子筛的 XRD 谱

图与 HZSM-5 分子筛的谱图基本一致，在 2θ = 7° ~ 9° 和 22° ~ 25° 都出现了 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰，经 W 改性后的 ZSM-5 分子筛的结构未变，少量 W 的引入不但不会破坏 ZSM-5 的骨架结构，还可以提高催化剂的热稳定性，且高温也不会使 W 组分从催化剂上脱落^[20]。同时，ZSM-5 分子筛 2θ = 22° ~ 25° 的特征衍射峰的强弱与分子筛结晶度的高低有关^[21]，随着 ZSM-5 分子筛上 W 含量的增加，沉积在分子筛孔道和表面的 W 含量提高，从而导致分子筛的结晶度下降，XRD 衍射峰的相对强度逐渐减弱。另外，XRD 谱图中没有检测到 W 物种的衍射峰，表明 W 物种高度分散在分子筛的孔道和表面，没有发生大面积团聚。

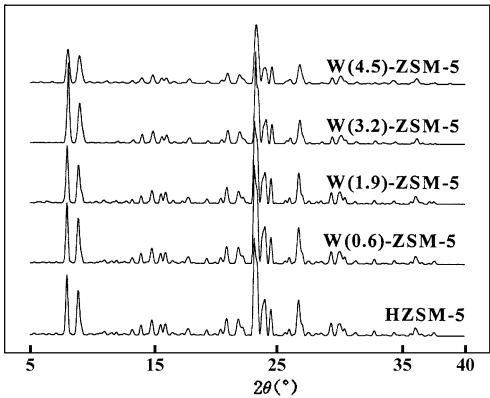


图 1 W-ZSM-5 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of W-ZSM-5

2.2 W-ZSM-5 催化剂的 BET 表征

从表 1 可以看出，ZSM-5 分子筛上 W 的添加对其比表面积、孔容和介孔孔径有一定影响。随着 W 含量的增加，W-ZSM-5 催化剂的比表面积稍微降低，说明 W 在 ZSM-5 分子筛的表面高度分散，与分子筛表面存在一定的相互作用。在催化剂的制备过

表 1 W-ZSM-5 催化剂的比表面积、孔容和介孔孔径

Table 1 Surface area, pore volume and mesopore diameter characterization of W-ZSM-5

Catalysts	A _{BET} / (m ² · g ⁻¹)	V _T / (cm ³ · g ⁻¹)	V _D / (nm)
W(0)-ZSM-5	321.9	0.2154	2.88
W(0.6)-ZSM-5	312.6	0.2097	2.68
W(1.9)-ZSM-5	301.4	0.2061	2.60
W(3.2)-ZSM-5	287.5	0.2018	2.44
W(4.5)-ZSM-5	265.3	0.1987	2.32

程中，W 会进入 ZSM-5 分子筛的孔道并沉积下来，堵塞分子筛的部分孔道^[22]，从而导致了 W-ZSM-5 催化剂孔容和介孔孔径的下降。

2.3 W-ZSM-5 催化剂的酸性表征

从图 2 可以看出，HZSM-5 分子筛在 230 ℃ 和 450 ℃ 有两个 NH₃ 脱附峰，分别对应于催化剂的 L

酸中心和B酸中心^[9]，NH₃脱附峰的温度和面积则

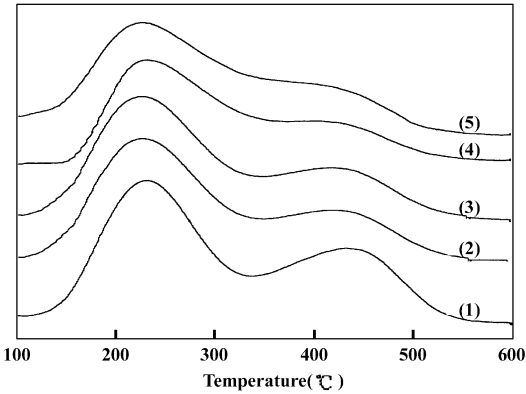


图 2 W-ZSM-5 催化剂的 NH₃-TPD 谱图

Fig. 2 NH₃-TPD profiles of W-ZSM-5

(1) HZSM-5 , (2) W(0.6)-ZSM-5, (3) W(1.9)-ZSM-5, (4) W(3.2)-ZSM-5, (5) W(4.5)-ZSM-5

分别对应于催化剂的酸强度和酸量. 随着 W 含量的增加, W-ZSM-5 催化剂的低温脱附峰和高温脱附峰面积均逐渐下降, 这可能是由于 W 高度分散在分子筛的表面, 覆盖了催化剂的部分酸中心, 从而导致催化剂的酸性降低. 同时, 随着 W 含量的增加, W-ZSM-5 催化剂的高温脱附峰逐渐向低温方向移动, 说明 W 的添加与催化剂的 B 酸中心发生相互作用, 中和了催化剂的部分 B 酸中心^[23], 降低了催化剂的酸强度.

2.4 W-ZSM-5 催化剂的 H₂-TPR 表征

从图 3 可以看出, HZSM-5 催化剂在 200 ~ 900 °C 之间没有出现任何 H₂ 脱附峰. W-ZSM-5 催化

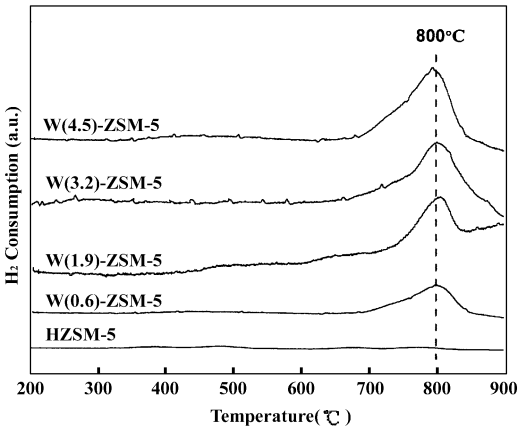


图 3 W-ZSM-5 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig. 3 H₂-TPR profiles of W-ZSM-5

剂在 800 °C 出现一个宽峰, 可归属于 W-ZSM-5 催化剂表面具有四面体配位结构的 WO_x, 经过多步单

电子反应: $W^{6+} + e^- \rightarrow W^{5+}$, $W^{5+} + e^- \rightarrow W^{4+}$, 而得到的 H₂ 还原峰^[17]. 随着 W 含量的增加, 该 H₂ 还原峰的面积逐渐增大, 这可能是因为催化剂中 W 含量的增加促使 W 与 ZSM-5 分子筛表面的相互作用力减弱, 催化剂表面 W 氧化物的还原性增强^[23].

2.5 W-ZSM-5 催化剂的烯烃裂解性能

从表 2 可以看出, 烯烃转化率随着 W 含量的

表 2 W-ZSM-5 催化剂的烯烃裂解性能

Table 2 Crack performance of W-ZSM-5

w(W) (%)	X (%)	S (%)	Y (%)	w(coke) (%)
0	92.4	39.5	36.5	3.8
0.6	90.5	41.1	37.2	3.1
1.9	88.5	44.4	39.3	2.0
3.2	87.2	47.4	41.3	1.4
4.5	85.9	43.9	37.7	1.1

Reaction conditions: temperature = 550 °C ,

catalyst weight = 0.3 g,

Weight Hourly Space Velocity(WHSV) = 3 h⁻¹

w(W): the content of W, X: the conversion of butene,

S: the selectivity of substance,

Y: the yield of substance, w(coke): the content of carbon

增加而逐渐降低, 但丙烯的收率和选择性有明显提高. 烯烃催化裂解反应是酸催化反应^[24], 反应中烯烃的碳碳双键从催化剂的酸中心接受一个质子生成正碳离子, 正碳离子吸附在催化剂表面, 进一步发生 β-断裂而生成丙烯和其他化合物. 结合 NH₃-TPD 的结果, 随着 W 含量的增加, W-ZSM-5 催化剂的酸性逐渐降低, 酸中心减少, 烯烃接受质子生成正碳离子的能力降低, 因此, 烯烃的转化率逐渐下降. 同时, W 的添加中和了催化剂的部分强酸中心, 抑制了芳构化、氢转移等副反应的发生^[25], 有利于丙烯选择性和收率的提高. 随着 W 含量的增加, 丙烯选择性和收率逐渐升高, 当 W 含量为 3.2% 时, 丙烯的选择性和收率最大, 分别为 47.4% 和 41.3%. 继续添加 W 时, W-ZSM-5 催化剂的强酸位进一步被中和, 导致 W-ZSM-5 催化剂的催化裂解性能降低, 丙烯的选择性和收率下降.

烯烃催化裂解反应过程中, 乙烯、丙烯和丁烯等烯烃会在催化剂表面发生聚合、环化等反应而产生积炭^[26]. 积炭反应的活性中心也是烯烃催化裂解反应的活性中心^[27], 当催化剂上酸中心数较多时, 易发生积炭反应而导致催化剂失活. W 高度分

散在 ZSM-5 分子筛表面, 中和了催化剂的部分酸中心, 抑制积炭前驱体(不饱和烃分子)在 W-ZSM-5 催化剂表面的转化和沉积, 有效地提高了催化剂的抗积炭能力. 随着 W 含量的增加, W-ZSM-5 催化剂

表面积炭量逐渐下降, 有利于提高催化剂的稳定性.

表 3 为不同原料中 W-ZSM-5 催化剂的催化反应性能. 从表中可以看出, 除了乙烯和丙烯之外,

表 3 不同原料中 W-ZSM-5 催化剂的催化反应性能

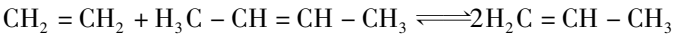
Table 3 Catalytic performance of W-ZSM-5 with different materials

Material		1-Butene					Butenew				
(W) (%)		0	0.6	1.9	3.2	4.5	0	0.6	1.9	3.2	4.5
X (%)		92.4	90.5	88.5	87.2	85.9	92.8	91.1	89.6	88.5	87.2
Y _{Propylene} (%)		36.5	37.2	39.3	41.3	37.7	37.1	38.1	40.5	43.8	39.0
Y _{Ethene} (%)		23.0	21.5	19.8	19.0	18.1	22.5	20.7	18.8	17.9	17.3
Y _{Methane} (%)		3.10	4.01	3.11	3.22	3.07	3.11	3.15	3.08	3.21	3.52
Y _{Ethane} (%)		3.38	3.40	3.49	3.42	3.28	3.20	3.42	3.50	3.49	4.62
Y _{Propane} (%)		5.51	5.59	5.52	5.67	5.62	5.43	5.48	5.39	5.32	5.49
Y _{Butane} (%)		8.12	8.22	8.14	8.27	8.23	8.20	8.19	8.54	8.94	8.67
S _{Propylene} (%)		39.5	41.1	44.4	47.4	43.9	39.8	41.8	45.2	49.0	44.7
S _{Ethene} (%)		24.9	23.8	22.4	21.8	21.1	24.6	22.7	21.0	20.0	19.8

Reaction conditions: temperature = 550 ℃, catalyst weight = 0.3 g, Weight Hourly Space Velocity(WHSV) = 3 h⁻¹
The component of Butene(calculated from volume): 1-Butene(9.3%), 2-Butene(39.2%), isomeric Butene(51.5%)
w(W): the content of W, X: the conversion of butene, S: the selectivity of substance,
Y: the yield of substance, w(coke): the content of carbon

其它产物分布无明显差别. 与原料 1-丁烯相比, 以混合 C₄ 烯烃为原料进行反应时烯烃转化率和丙烯的收率提高, 乙烯的收率降低. 实际反应中丁烯在 HZSM-5 催化剂上可以发生多种平行反应和连续反应, 包括裂解、歧化、低聚等反应^[28]. 其中, C₄ 烯

烃歧化是指 C₄ 馏分中 2-丁烯在催化剂的作用下与乙烯发生易位反应制取丙烯的技术, 该反应是通过烯烃碳碳双键断裂和转换而实现的, 其反应式如下^[29].



混合 C₄ 烯烃在 HZSM-5 催化剂上发生裂解反应的同时, 原料中的 2-丁烯又与裂解过程中生成的乙烯发生歧化反应而生成丙烯, 从而使烯烃转化率和丙烯的收率提高, 乙烯的收率降低. 在催化剂中添加 W 后, 丙烯的收率继续升高, 且随着 W 含量的增加丙烯收率逐渐提高, 乙烯收率则进一步降低. W-ZSM-5 催化剂在反应中伴随有 W⁺⁴、W⁺⁵ 的生成, 而 W⁺⁴、W⁺⁵ 为乙烯和 2-丁烯发生歧化反应的活性中心^[30], W⁺⁴、W⁺⁵ 的存在有利于歧化反应的发生, 从而生成丙烯. 从表中可以看出, 随着 W-ZSM-5 催化剂中 W 含量的增加, 丙烯的收率逐渐升高, W 的添加促进了歧化反应的发生, 提高了丙烯的收率.

3 结 论

3.1 利用浸渍法制备了 W-ZSM-5 催化剂. W 的添加覆盖了催化剂的部分酸中心, 降低了催化剂的酸性; 同时, W 的添加与催化剂的 B 酸中心发生相互作用, 中和了催化剂的部分强酸位, 降低了催化剂的酸强度.

3.2 W-ZSM-5 催化剂的催化活性随着 W 含量的增加逐渐降低, 而丙烯选择性和收率则先增大后减小, 当 W 含量为 3.2% 时达最大值, 分别为 47.4% 和 41.3%; 同时, W-ZSM-5 催化剂的表面积炭量也随 W 含量的增加而逐渐降低, 催化剂具有较好的抗积炭性能.

3.3 W-ZSM-5 催化剂中 W 的存在可以促进裂

解过程中歧化反应的发生,有利于提高丙烯的收率和选择性.

参考文献:

- [1] Wang Han-zhou(王瀚舟), Qian Bo-zhang(钱伯章). *Petro. Chem. Technol.* (石油化工)[J], 2000, **29**(9): 705 ~ 711
- [2] Teng Jia-wei(腾加伟), Zhao Guo-liang(赵国良), Xie Zai-ku(谢在库), *et al. Chin J. Catal.* (催化学报)[J], 2004, **25**(8): 602 ~ 606
- [3] Ladwig P K, Asplin J E, Stuntz G F, Wachter W A, *et al.* US Patent 6, 069, 287, Exxon Research and Engineering Corporation
- [4] Martin T. *Eur. Chem. News*[J], 2000, **75**: 24
- [5] Ji Dong(季东), Su Yi(苏怡), Liu Tao(刘涛), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(4): 371 ~ 377
- [6] Wang Bin(王滨), Gao Qiang(高强), Suo Ji-shuan(索继栓). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(2): 188 ~ 192
- [7] Huang Zhi-yong(黄志永), Ke Li(柯丽), Feng Jing(冯静), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2008, **22**(1): 22 ~ 26
- [8] Jiang Jie(姜杰), Song Chun-min(宋春敏), Xu Ben-jing(许本静), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 605 ~ 611
- [9] Zhao Guo-liang(赵国良), Teng Jia-wei(腾加伟), Xie Zai-ku(谢在库), *et al. Chin J. Catal.* (催化学报)[J], 2005, **26**(12): 1083 ~ 1087
- [10] Yang Li-jing(杨丽静), Tian Song-bo(田松柏), Tian Hui-ping(田辉平). *Petrochem. Technol. & Appl.* (石化技术与应用)[J], 2006, **24**(4): 319 ~ 323
- [11] Zhu Xiang-xue(朱向学), Zhang Shi-bo(张士博), Qian Xin-hua(钱新华), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2004, **25**(7): 571 ~ 576
- [12] Nianhua Xue, Xiangke Chen, Lei Nie, *et al. J. Catal.* [J], 2007, **248**: 20 ~ 28
- [13] Rutenbeck D, Papp H, Freude D, *et al. Appl. Catal. A-Gen.* [J], 2001, **206**: 57 ~ 66
- [14] Liu Ai-song(刘爱松), Zhang Xin(张昕), Zhong Jin(钟进), *et al. Petro. Chem. Technol.* (石油化工)[J], 2006, **35**(8): 735 ~ 739
- [15] Yang Kang-zhen(杨抗震), Zhou Yu-ming(周钰明), Zhang Yi-wei(张一卫), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(3): 220 ~ 223
- [16] Ren Li-ping(任丽萍), Zhao Guo-liang(赵国良), Teng Jia-wei(腾加伟), *et al. Indus. Catal.* (工业催化)[J], 2007, **15**(3): 30 ~ 34
- [17] Benitez V M, Figoli N S. *Catal. Comm.* [J], 2002, **3**: 487 ~ 492
- [18] Finelli Z R, Querini C A, Comelli R A. *Appl. Catal. A-Gen.* [J], 2003, **247**: 143 ~ 156
- [19] Liu Hong-zhou(刘鸿洲), Wang Xie-qing(汪燮卿). *Petro. Pro. & Prochem.* (石油炼制与化工)[J], 2001, **32**(2): 48 ~ 51
- [20] Didi Dwi Anggoro, Nor Aishah Saidina Amin. *J. Natural Gas Chem.* [J], 2006, **15**: 340 ~ 347
- [21] Yiwei Zhang, Yuming Zhou, Kangzhen Yang, *et al. Micro. Mes. Mater.* [J], 2006, **96**(1 ~ 3): 245 ~ 254
- [22] Shengjun Huang, Fucun Chen, Shenglin Liu, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2007, **267**: 224 ~ 233
- [23] Lucas A, Valverde J L, Cnizares P, *et al. J. Mol. Catal. A* [J], 2001, **171**: 195 ~ 203
- [24] Hu Jin-xian(胡津仙), Li Xiao-bo(李小波), Li Ying(李英), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**(1): 18 ~ 23
- [25] Wang Wei(王伟), Song Hai-tao(宋海涛), Jiang Wen-bing(蒋文斌), *et al. Petro. Pro. & Prochem.* (石油炼制与化工)[J], 2004, **35**(10): 34 ~ 40
- [26] Zhang Yi-wei(张一卫), Zhou Yu-ming(周钰明), Qiu An-ding(邱安定), *et al. Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2006, **22**(6): 672 ~ 678
- [27] Zhu Gen-quan(朱根权), Zhang Jiu-shun(张久顺), Wang Xie-qing(汪燮卿). *Petro. Pro. & Prochem.* (石油炼制与化工)[J], 2005, **36**(2): 33 ~ 36
- [28] Zhu Xiang-xue(朱向学), Liu Sheng-lin(刘盛林), Zhu Xiong-lei(朱雄雷), *et al. Petro. Chem. Technol.* (石油化工)[J], 2004, **33**(4): 320 ~ 324
- [29] Yu Da-rong, Zhang Zhi-gang. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology* [中国炼油与石油化工(英文版)] [J], 2003, (3): 29 ~ 32
- [30] Huang Sheng-jun, LIU Sheng-lin, XIN Wen-jie, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2005, **226**: 61 ~ 68

Research on Catalytic Performance of W-Modified HZSM-5 Catalyst for C₄ Olefin Cracking

ZHANG Jian-jun, ZHOU Yu-ming, YANG Kang-zhen, TANG Meng-han, ZHANG Yi-wei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Jiang District, Nanjing 211189, China)

Abstract: The W-Modified HZSM-5 catalyst was prepared and characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption, Temperature-programmed desorption of ammonia and Temperature-programmed reduction. Its catalytic performance for C₄ olefin was also investigated. The results show that the acid density and the acid strength of ZSM-5 catalyst decreased with the modification of ZSM-5 zeolite by W, especially the strong acid. When used as a catalyst for Butene cracking, the W-ZSM-5 catalyst with suitable concentration of W is able to restrain the reaction of aromatization and hydrogen transfer, prevent the catalyst from coking, in favor of the metathesis between ethane and 2-butene during the catalytic cracking process and increase the catalytic activity. It is found that the propylene selectivity and yield could reach the maximum of 47.4% and 41.3% respectively, when the W content is 3.2%.

Key words: ZSM-5; Tungsten; C₄ olefin; Catalytic cracking; Propylene