

HZSM-5/堇青石整体式催化剂的制备及催化性能

拜冰阳 贾志刚 季生福* 田树勋 吕丹丹

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 以整体式堇青石蜂窝陶瓷为载体,经预处理后涂覆 HZSM-5 分子筛,制备出含不同 HZSM-5 质量分数的 HZSM-5/堇青石整体式催化剂。采用 XRD 和 BET 对催化剂的结构进行了表征,在常压微型固定床反应装置上评价催化剂的甲醇制烯烃反应性能,并考察了催化剂中 HZSM-5 分子筛的质量分数、反应温度、气体空速等与烯烃组成分布的关系。结果表明:HZSM-5/堇青石整体式催化剂中仍保持 HZSM-5 分子筛的 XRD 特征衍射峰;催化剂的比表面积、孔体积随着 HZSM-5 质量分数的增加而增加;催化剂中 HZSM-5 分子筛质量分数为 22.5% 时具有最好的活性,在反应温度为 380 ℃、气体空速为 820 mL/(g·h) 的条件下,乙烯的选择性为 35.22%,丙烯的选择性为 30.95%。

关键词: HZSM-5; 整体式催化剂; 甲醇; 烯烃

中图分类号: TQ221

引 言

乙烯和丙烯是非常重要的基础化工原料,传统的乙烯和丙烯生产方法大多都采用石油裂解工艺,但因石油资源紧缺,而乙烯和丙烯的需求量又不断增长,因此世界各国加大力度致力于非石油路线制乙烯和丙烯等低碳烯烃的研究开发工作。其中以煤为原料,经煤制气、合成甲醇、再制取烯烃的路线具有重要的应用价值^[1-2],在这个路线中,甲醇制烯烃(MTO)是关键催化过程。目前,MTO 所用的催化剂主要有 ZSM-5 分子筛系列和 SAPO-34 分子筛系列,其中 ZSM-5 分子筛催化剂因其独特的孔道结构和酸性在 MTO 工艺中具有丙烯选择性高,以及经改性后有较高的烯烃选择性等优点受到极大关注^[3]。但现在的反应工艺中大多采用颗粒催化剂,而 MTO 反应具有强放热的反应特点,颗粒催化剂床层中的反应热移出比较麻烦,反应温度控制不当容易使催化剂烧结失活^[4-5],使反应副产物增多。加之传统的颗粒催化剂的床层传质阻力较大,反应过程的能耗也较大。

整体式催化剂是一种将催化活性组分负载在由许多狭窄的平行通道规整排列的载体上制成的一种

新型催化剂,与颗粒催化剂相比,整体式催化剂具有床层压降低、传质效率高、反应物扩散阻力小,反应器放大效应小以及机械强度高优点^[6]。它能使一些催化反应的目标产物快速脱离反应体系,从而避免目标产物深度氧化,减少副产物的生成,提高目标产物选择性。因此整体式催化剂特别适合空速大和放热强的催化反应。目前,整体式催化剂已应用在了催化氧化和催化燃烧^[7]、甲烷蒸汽转化^[8]、加氢脱氢反应^[9]、Fischer-Tropsch 合成^[10]、以及甲醇部分氧化制备甲醛^[11]等催化反应过程中,表现出了很好的性能。

MTO 是一个放热反应,并且目标产物烯烃极易进一步发生反应,因此,采用整体式催化剂可能对反应工艺的改善是有利的,但其用于 MTO 方面的相关研究尚未见报道。本文以整体式堇青石蜂窝陶瓷为载体,涂覆催化活性组分 HZSM-5 分子筛,制备出了新型 HZSM-5/堇青石整体式催化剂,采用 XRD 和 BET 对催化剂进行表征,在微型固定床反应器上评价了 HZSM-5/堇青石整体式催化剂的 MTO 催化性能,并且考察了催化剂的 HZSM-5 分子筛质量含量、反应温度、反应空速等对烯烃组成分布的影响,以期对 MTO 反应工艺的改善提供一些参考。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用直接法合成 ZSM-5 分子筛^[12]。常温下将

收稿日期: 2011-04-26

第一作者: 男,1985 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: jisf@mail.buct.edu.cn

一定量的水玻璃、去离子水快速搅拌 1.5 h 后制成 A 液,将硫酸铝溶液和稀硫酸溶液混合制成 B 液,然后将 B 液缓缓的加入到快速搅拌的 A 液中,加完后继续搅拌 30 min,然后将其转移到 Teflon 瓶中,在 180 °C 条件下晶化 30 h,然后冷却、过滤、洗涤、干燥,最后在 110 °C 恒温箱中干燥,即得 NaZSM-5 原粉。取一定量的 NaZSM-5 原粉,用浓度为 1 mol/L 的 NH_4NO_3 溶液在 50 °C 条件下进行离子交换,每次交换 1 h,连续交换 3 次,最后在 550 °C 焙烧 4 h,即得 HZSM-5 分子筛。

将市售的整体式堇青石蜂窝陶瓷(孔密度 400 目,组成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$,北京创导奥福精细陶瓷有限公司)制成直径 8 mm、高度 50 mm 的圆柱体,用 20% 的草酸处理 3 h,用去离子水清洗后,在 300 °C 焙烧 4 h。然后将拟薄水铝石、硝酸和去离子水在 80 °C 搅拌 6 h,制备成 Al_2O_3 质量分数为 4.2% 的铝溶胶,涂覆在预处理的整体式堇青石蜂窝陶瓷上,经干燥、焙烧,制成堇青石上有一层 Al_2O_3 的载体。然后涂覆一定浓度的 HZSM-5 分子筛活性浆液,在 50 °C 下干燥、重复涂覆数次,达到预期的 HZSM-5 分子筛含量后,在 550 °C 焙烧 4 h,即可获得不同 HZSM-5 分子筛活性组分含量的 $x\%$ HZSM-5/堇青石陶瓷基整体式催化剂,其中 $x\%$ 为 HZSM-5 分子筛的质量分数,其范围为 8.3% ~ 31.0%。

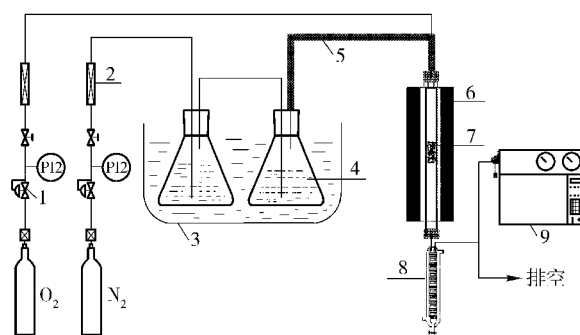
1.2 催化剂表征

催化剂的 XRD 测定采用 Bruker/D8 FOCUS 型 X 射线衍射仪,扫描速度 $0.5(^{\circ})/\text{min}$,Cu 靶 Ka 射线辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $2\theta = 5^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 。 N_2 吸附-脱附实验在美国康塔公司 Quadrasorb SI 型分析仪上进行,测试前样品在 350 °C 抽真空处理 5 h,比表面积采用 BET 法计算。

1.3 催化剂性能评价

催化剂的活性评价在自制的反应装置上进行,反应装置如图 1 所示的。其中甲醇是采用 N_2 鼓泡法引入反应器的。高纯 N_2 通过气体质量流量计 2 控制流量,然后通入放置在水浴锅 3 中的甲醇(分析纯,北京化学试剂厂)溶液 4,经保温管 5 引入到微型固定床石英管反应器 7 中进行反应。反应器中装入的是直径 8 mm、长度 50 mm 的整体式 HZSM-5/堇青石催化剂,进入反应器的甲醇的含量由水浴锅的温度控制,本实验中进入反应器的甲醇与 N_2 的体积比约为 1:10。反应前先将催化剂在 300 °C 下用 N_2 吹扫 0.5 h 预热,反应温度在 320 ~ 440 °C 之间。

反应后的产物通过水冷凝器 8 冷却,反应过程中甲醇和二甲醚都是通过反应后冷却的液体经有机溶剂萃取后,经色谱分析,然后与尾气中的色谱分析结果归一后确定的。液相中的 C_5 及 C_5 以上的烃很少,整个产物中未计入。气相产物通过 GC4000-A 型气相色谱在线分析,经碳平衡后计算出乙烯、丙烯等产物的选择性。



1—减压阀; 2—质量流量计; 3—水浴锅; 4—甲醇; 5—伴热带; 6—加热炉; 7—催化床层; 8—冷凝器; 9—气象色谱

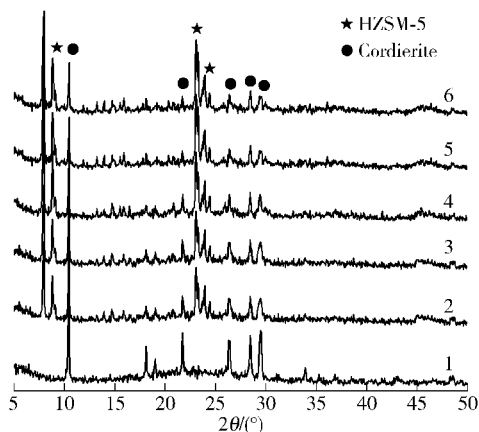
图 1 MTO 反应评价装置图

Fig. 1 Flowchart of the MTO experiment

2 结果与讨论

2.1 整体式催化剂的物相结构

图 2 是整体式堇青石载体和不同 HZSM-5 质量分数的 HZSM-5/堇青石整体式催化剂的 XRD 谱图。其中 2θ 在 10.4° 、 18.1° 、 21.7° 、 26.3° 、 28.4° 、 29.5° 处出现的衍射峰是载体堇青石的特征衍射峰^[13](见谱线 1), 2θ 在 7.9° 、 8.8° 、 23.05° 、 23.85° 等处出现



1—0% HZSM-5/堇青石; 2—8.3% HZSM-5/堇青石; 3—14% HZSM-5/堇青石; 4—22.5% HZSM-5/堇青石; 5—27.5% HZSM-5/堇青石; 6—31.0% HZSM-5/堇青石

图 2 HZSM-5/堇青石催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of HZSM-5/cordierite catalysts

的衍射峰是 HZSM-5 分子筛的特征衍射峰^[14] (见谱线 2 ~ 6)。催化剂只在 2θ 为 7.9° 、 8.8° 、 10.4° 、 18.1° 、 21.7° 、 23.05° 、 23.85° 、 26.3° 、 28.4° 、 29.5° 等处出现了衍射峰,这可能是由于 HZSM-5 的影响,部分堇青石的特征衍射峰不够明显。在 HZSM-5/堇青石催化剂中,随着活性组分 HZSM-5 分子筛质量分数的增加,HZSM-5 的衍射峰的强度有一定程度的增加,但峰的位置基本没有变化,表明 HZSM-5/堇青石催化剂中 HZSM-5 分子筛的基本骨架没有发生大的变化。

2.2 整体式催化剂的孔结构参数

表 1 是不同 HZSM-5 质量分数的 HZSM-5/堇青石整体式催化剂的比表面积和孔结构参数的实验结果。可以看出,HZSM-5/堇青石催化剂的比表面积随着 HZSM-5 分子筛质量分数的增加有明显的增

表 1 不同 HZSM-5 质量分数的 HZSM-5/堇青石整体式催化剂的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of HZSM-5/cordierite catalysts with different HZSM-5 mass fractions

$w(\text{HZSM-5})/\%$	$A_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_p/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
8.3	119.2	0.12
14.0	140.7	0.13
22.5	168.0	0.18
27.5	180.2	0.19
31.0	194.3	0.20

加,而载体堇青石的比表面积通常是很小的,几乎无孔^[15],因此 HZSM-5/堇青石催化剂的比表面积主要是由 HZSM-5 分子筛提供的,并且由于催化剂中有一定比例的堇青石,因此催化剂的比表面积比常规的 ZSM-5 要小。另外,HZSM-5/堇青石催化剂的孔体积随着 HZSM-5 分子筛质量分数的增加逐渐增大,与粉末 HZSM-5 分子筛的孔体积基本是一致的^[16]。

2.3 HZSM-5/堇青石催化剂催化性能的影响因素

2.3.1 HZSM-5 质量分数

表 2 为不同活性组分质量分数 HZSM-5/堇青石整体式催化剂对甲醇制烯烃的催化性能。可以看到,随着 HZSM-5 质量分数的增加,乙烯的选择性由 48.05% 逐渐降低到 22.94%;丙烯的选择性先增高后降低,在 HZSM-5 质量分数为 22.5% 时,选择性最高,为 30.95%。随着 HZSM-5 质量分数的增加,副产物二甲醚的选择性从 19.71% 逐渐降低趋于 0; CH_4 选择性逐渐增大,在 HZSM-5 质量分数为 31.0%,选择性最大为 10.85%; C_2H_6 量变化不大且生成量很少,在 1.0% 左右; C_4 选择性则逐渐升高到 41.55%。由于乙烯生成量的逐渐降低, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_3\text{H}_6$ 的选择性之比也逐渐降低最小为 0.98。综合比较乙烯和丙烯的选择性,当催化剂中的 HZSM-5 质量分数为 22.5% 时较好,因此选用此催化剂进行了其他条件的实验。

表 2 不同 HZSM-S 质量分数的 $x\%$ HZSM-5/堇青石整体式催化剂的性能

Table 2 Performance of $x\%$ HZSM-5/cordierite monolithic catalysts

催化剂	选择性/%						选择性比*
	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_4	DME	
8.3% HZSM-5/堇青石	1.28	48.05	0.03	29.67	1.36	19.71	1.62
14.0% HZSM-5/堇青石	5.59	36.59	1.17	29.94	11.76	14.95	1.22
22.5% HZSM-5/堇青石	8.45	35.22	1.45	30.95	23.44	0.49	1.14
27.5% HZSM-5/堇青石	9.05	27.00	1.16	24.50	38.29	0.0	1.10
31.0% HZSM-5/堇青石	10.85	22.94	1.19	23.47	41.55	0.0	0.98

反应温度 380°C ; 空速 $820\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$; * C_2H_4 与 C_3H_6 的选择性比

另外,由于 ZSM-5 质量分数小于 8.3% 的催化剂乙烯和丙烯的选择性比较低,而二甲醚的选择性很高,因此 ZSM-5 质量分数较低时催化剂的性能不好。

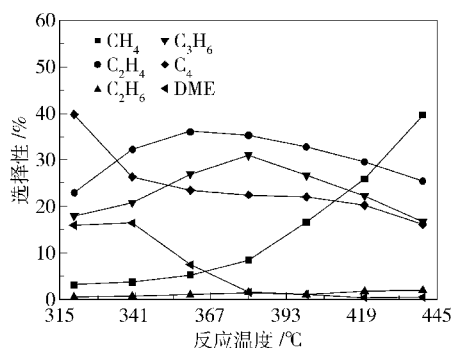
根据文献[17]报道,不同浓度的乙烯丙烯在含 Al 的 HZSM-5 晶格中的扩散程度不同,并且 HZSM-5 中的 Al 还会影响 HZSM-5 的 B 酸中心。22.5%

HZSM-5/堇青石整体式催化剂乙烯选择性较高,可能是由于堇青石载体上的铝溶胶改变了 HZSM-5 的酸性中心,使反应朝着有利于乙烯的方向发展。因此堇青石上的铝溶胶也对反应性能有一定的影响。与颗粒 HZSM-5 催化剂相比,Björgeren 等^[18]用 He 将甲醇蒸汽带入反应器的反应,在反应温度为 370°C 、空速为 $7.0\text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 的条件下,评价结果显示,乙烯

选择性约 7.0%, 丙烯选择性约 33.0%, 其余均为副产物 C_1 、 C_4 、 C_5 和 C_6 。可以看出, HZSM-5/堇青石整体式催化剂提高了 C_2H_4 选择性, 降低了 C_3H_6 选择性, 使低碳烯烃的量有了大幅度提高。

2.3.2 反应温度

图 3 是反应温度对 HZSM-5/堇青石整体式催化剂性能的影响。由图可以看出, 在反应温度为 320 $^{\circ}C$ 时 C_4 生成较多, 升至 340 $^{\circ}C$ 时, C_2H_4 和 C_3H_6 选择性增大, 当温度继续上升, 在 340 ~ 380 $^{\circ}C$ 之间, C_2H_4 的选择性较高; C_3H_6 选择性在 380 $^{\circ}C$ 增至最大; DME 选择性逐渐降低。当反应温度为 380 $^{\circ}C$ 时, C_2H_4 和 C_3H_6 总选择性最大, HZSM-5/堇青石整体式催化剂表现出最佳的反应活性。反应过程中, 产物 CH_4 选择性随温度的升高而增大; C_2H_6 变化很小; C_4 选择性则随着温度的升高而降低。



空速 820 mL/(g·h); 22.5% HZSM-5/堇青石

图 3 反应温度对催化剂性能的影响

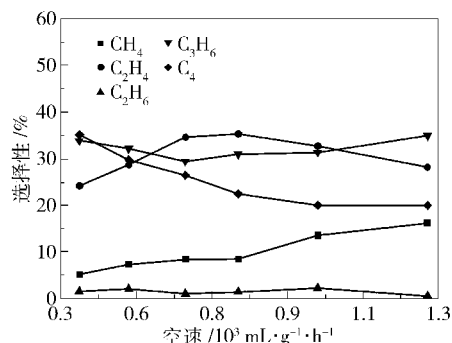
Fig. 3 Effect of temperature on catalytic performance

根据碳池机理, 当反应温度升高时, 表面甲氧基 (CH_3O-) 活性变强, 易于参加反应, 使 CH_3OH /DME 迅速形成平衡混合物, DME 含量开始增大, 当温度升高到一定程度后 DME 又减少, 此时催化剂孔道内生成的类似芳烃的化合物在高温下快速发生脱烷基化反应, 同时释放甲烷, 乙烯和丙烯等产物^[19]。HZSM-5/堇青石整体式催化剂上的 MTO 反应, 温度较低时, 可能有利于生成了较多的丁烷, 丁烯等副产物; 温度较高时, 甲氧基活性增强, 孔道内烷基化反应随之增强, 加之 C_4 及其 C_4 以上的烃再次裂解^[19], 使乙烯丙烯生成量增加, 使反应有利于低碳烯烃生成, 此时 CH_4 生成量也逐渐增加。当温度继续升高, 乙烯、丙烯、 C_4 和 DME 生成量逐渐减少而 CH_4 升高, 不利于生成低碳烯烃。所以, HZSM-5/堇青石整体式催化剂在 380 $^{\circ}C$, 催化剂的活性更有利于低碳烯烃的生成, 温度过高或过低均不利于低碳

烯烃的生成。

2.3.3 空速

图 4 为空速对 HZSM-5/堇青石整体式催化剂性能的影响。图 4 可以看出, 随着空速升高, 乙烯选择性先增大后降低; 丙烯选择性则先降低后增大。在空速为 820 mL/(g·h) 时, 乙烯的选择性为 35.22%, 出现了最大值; 丙烯的选择性为 30.95%; 副产物 CH_4 的选择性随着空速的升高而增大, 空速为 1320 mL/(g·h) 时增至 16.2%; C_2H_6 变化不大, 在 1.0% 左右; C_4 的选择性随空速增大而逐渐降低。



反应温度 380 $^{\circ}C$; 22.5% HZSM-5/堇青石

图 4 空速对催化剂性能的影响

Fig. 4 Effect of feed space velocity on catalytic performance

根据 Hydrocarbon Pool 机理^[20], 催化剂的孔道或笼中形成了称作碳池的多甲基取代的芳烃类化合物, 此化合物具有很高的反应活性, 被甲醇甲氧基化后, 会进一步脱烷基, 同时释放出 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4 分子。并且随着碳池上甲基数量的减少, 生成的乙烯与丙烯的比例增大^[21]。如果甲醇存在过多, 还会抑制烯烃间的转化^[22]。当空速增大在 400 ~ 820 mL/(g·h) 之间, 乙烯的量增加; 丙烯先减少后增加; C_4 逐渐减少。可能因为碳池上甲氧基, 有利于生成乙烯, 而且不存在甲醇抑止烯烃间的转化, 所以使 C_4 以上的烃裂解成了乙烯, 增加了乙烯的选择性。空速 680 mL/(g·h) 时, 开始有利于丙烯生成。当空速大于 820 mL/(g·h), 甲醇通过单位时间催化剂的量增加更多, 此时乙烯选择性开始降低, 丙烯逐渐增大。这可能是因为甲醇增多, 催化剂与表面催化颗粒接触时间长, 这时甲氧基过多, 在碳池上苯环收缩和扩张生成了烷基侧链, 生成了丙烯和 C_4 烃。加之, 甲醇的量过多会抑制了 C_4 及 C_4 以上烃的裂解, 不利于朝乙烯的方向生成。所以, 低空速有利于乙烯生成, 高空速有利于丙烯和 C_4 烃生成。因此, 空速范围最好选择在 680 ~ 1030 mL/(g·h) 之间, 这对

有稀释气体参与的 MTO 反应有一定的参考意义。

3 结论

(1) HZSM-5/堇青石整体式催化剂在 HZSM-5 质量分数为 22.5%、温度为 380 ℃,空速为 680 ~ 1030 mL/(g·h) 的反应条件下,乙烯和丙烯的选择性较高,此催化剂可用于较大空速的 MTO 催化反应,这对 MTO 催化反应的反应热导出是有利的。

(2) HZSM-5/堇青石催化剂中,仍保持 HZSM-5 分子筛的 XRD 特征衍射峰,且 ZSM-5 分子筛的基本骨架没有发生改变。随着 HZSM-5 质量分数的增加,催化剂的比表面积和孔体积逐渐增大。

参考文献:

- [1] Liu J, Zhang C X, Shen Z H, et al. Methanol to propylene: effect of phosphorous on a high silica HZSM-5 catalyst[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(11): 1506-1509.
- [2] Chae H J, Song Y H, Jeong K E, et al. Physicochemical characteristics of ZSM-5/SAPO-34 composite catalyst for MTO reaction[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71(4): 600-603.
- [3] 马忠林, 赵天波, 宗保宁. ZSM-5/丝光沸石混晶分子筛的合成、表征及性能研究[J]. 石油学报: 石油加工, 2004, 20(2): 21-27.
Ma Z L, Zhao T B, Zong B N, et al. Synthesis, characterization and catalytic property of the co-crystalline zeolite of ZSM-5 and Mordenite[J]. Acta Petrolei Sinica; Petroleum Processing Section, 2004, 20(2): 21-27. (in Chinese)
- [4] 胡浩, 叶丽萍, 应卫勇, 等. 甲醇制烯烃反应机理和动力学研究进展[J]. 工业催化, 2008, 16(3): 18-22.
Hu H, Ye L P, Ying W Y, et al. Advances in mechanism and kinetics for MTO reaction[J]. Industrial Catalysis, 2008, 16(3): 18-22. (in Chinese)
- [5] Kaarsholm M, Joensen F, Nerlov J, et al. Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62: 5527-5532.
- [6] 赵阳, 郑亚锋, 辛峰. 整体式催化剂性能及应用的研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2004, 20(4): 357-361.
Zhao Y, Zheng Y F, Xin F. Properties and applications of monolithic catalysts[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2004, 20(4): 357-361. (in Chinese)
- [7] Groppi G, Tronconi E. Design of novel monolith catalyst supports for gas/solid reactions with heat exchange[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 2161-2171.
- [8] Dautzenberg F M, Mukherjee M. Process intensification using multifunctional reactors[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 251-267.
- [9] Nijhuis T A, Kreutzer M T, Romijn A C J, et al. Monolithic catalysts as efficient three-Phase Reactors[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 823-829.
- [10] Hilmen A M, Bergene E, Lindvåg O A, et al. Fischer-Tropsch synthesis on monolithic catalysts of different materials[J]. Catalysis Today, 2001, 69: 227-232.
- [11] De Campos V J M, Quinta-Ferreira R M. Structured catalysts for partial oxidations[J]. Catalysis Today, 2001, 69: 121-129.
- [12] Sang S Y, Chang F X, Liu Z M, et al. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates[J]. Catalysis Today, 2004, 93/94/95: 729-734.
- [13] 孙晓霞, 张建, 曾国辉. 合成堇青石研究[J]. 陶瓷, 2005(7): 22-24.
Sun X X, Zhang J, Zeng G H. Research of synthesis of cordierite[J]. Ceramics, 2005(7): 22-24. (in Chinese)
- [14] 冯会, 陈艳红, 李春义, 等. 硅胶原位合成 ZSM-5 分子筛及其催化性能的研究[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(2): 150-155.
Feng H, Chen Y H, Li C Y, et al. In-situ synthesis of ZSM-5 on silica gel and studies on its catalytic activity[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(2): 150-155. (in Chinese)
- [15] 陈春波, 李平, 隋志军, 等. 大比表面积高牢固度堇青石蜂窝涂层的制备[J]. 工业催化, 2010, 18(3): 40-45.
Chen C B, Li P, Sui Z J, et al. Preparation of cordierite honeycomb coating with large surface area and high adhesive capacity[J]. Industrial Catalysis, 2010, 18(3): 40-45. (in Chinese)
- [16] 王有和, 李翔, 刘欣梅, 等. 以焙烧高岭土为原料合成 ZSM-5 分子筛[J]. 石油炼制与化工, 2009, 40(8): 41-44.
Wang Y H, Li X, Liu X M, et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite from calcined kaolin[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2009, 40(8): 41-44. (in Chinese)
- [17] Fan J F, Wang Q X, Gong X D, et al. Concentration dependence of ethene diffusion in H[Al]ZSM-5 studied by

- molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Structure: Theochem, 2003, 638: 129–134.
- [18] Björger M, Svelle S, Joensen F, et al. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species[J]. Journal of Catalysis, 2007, 249(2): 195–207.
- [19] Stöcker M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 29: 3–48.
- [20] 潘澍宇, 江洪波, 翁惠新. 甲醇作为催化裂化部分进料反应过程的可行性分析[J]. 石油化工, 2005, 34(12): 1153–1157.
- Pan S Y, Jiang H B, Weng H X. Feasibility analysis of methanol as a part of fluidized catalytic cracking feedstock[J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(12): 1153–1157. (in Chinese)
- [21] Arstad B, Nicholas J B, Haw J F, et al. Theoretical study of the methylbenzene side-chain hydrocarbon pool mechanism in methanol to olefin catalysis[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 2991–3001.
- [22] Svelle S, Rønning P O, Kolboe S, et al. Kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reaction. 1. Coreaction of [^{12}C] ethane and [^{13}C] methanol[J]. Journal of Catalysis, 2004, 224: 115–123.

Preparation of HZSM-5/cordierite monolithic catalysts and their catalytic performance in methanol to olefin conversion

BAI BingYang JIA ZhiGang JI ShengFu TIAN ShuXun LV DanDan

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of HZSM-5/cordierite monolithic catalysts with different HZSM-5 molecular sieve contents have been prepared using pretreated monolithic cordierite as a support. The structure of the catalysts was investigated by XRD and BET. The results indicate that the structure of the HZSM-5 molecular sieve was retained in the HZSM-5/cordierite monolithic catalysts. The BET surface area and the pore volume of the catalysts increased with increasing content of the HZSM-5 molecular sieve. The catalytic performance of the materials for methanol to olefin conversion was evaluated in a fixed-bed micro-reactor. The effects of varying the HZSM-5 molecular sieve content, reaction temperature, and feed gas space velocity on the olefin composition distribution were investigated. The best catalytic performance for methanol to olefin conversion was obtained by using a HZSM-5/cordierite monolithic catalyst with a mass fraction of 22.5% of HZSM-5 molecular sieve. The selectivities to ethylene and propylene reached 35.22% and 30.95%, respectively, when the reaction was carried out at 380 °C with a feed gas space velocity of 820 mL/(g·h).

Key words: HZSM-5; monolithic catalysts; methanol; olefins