

微波诱导催化轻质烃芳构化

程志林¹, 刘 赞², 晁自胜¹, 万惠霖¹, 孙兆林³

(1. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 天津市公用事业设计研究所, 天津 300100; 3. 抚顺石油学院应用化学系, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 研究了在常规加热和微波辐射两种不同加热方式下 ZnNi/HZSM-5 催化剂上混合碳四烃及正己烷芳构化反应的性能. 考察了高/径比、反应温度及反应时间对反应性能的影响. 探讨了微波辐射诱导催化反应的作用机理.

关键词: 微波; 轻质烃; 芳构化; ZSM-5; 催化剂

中图分类号: O 625.1

文献标识码: A

微波辐射(Microwave Irradiation, 简称 MWI)是一种超高频的电磁波, 当作用于固体介质时, 可对其中的可动荷电粒子的运输行为产生影响, 并通过与固体弱键表面及缺陷位发生局部共振偶合, 从而将能量传递给介质, 使介质得到加热; 当微波辐射作用于流体介质时, 则可以通过偶极作用使介质中的极性分子和/或极性键产生每秒数十亿次的高速旋转、摆动及振动, 从而向加热介质传递能量并使其得到加热. 因此, 与常规加热方式的由表及里的加热机理不同, 微波辐射加热是一种“内加热”, 它具有较高的加热效率. 微波加热方式已对传统加热方式提出了挑战, 并被应用于许多研究领域内^[1~9]. 微波加热在多相催化中的应用, 也正日益引起研究者的广泛重视. 尽管许多催化剂载体并不直接明显吸收微波, 但可利用某种强烈吸收微波的“敏化剂”(金属氧化物或金属离子)把微波能传给这些物质而诱发化学反应, 从而可在微波辐射下实现某些催化反应, 这就是微波诱导催化反应. 这种思路对于大多数多相催化反应来讲是重要的.

轻质烃(C₂~C₆ 烷烃、烯烃和环烷烃)广泛存在于炼厂气、石油天然气和油田伴生气中, 其优化利用

具有极其重要的工业应用价值. 近年来, 轻质烃芳构化引起了世界范围内的广泛关注^[10~11]. 该过程是在双功能催化剂作用下, 通过裂解、脱氢、齐聚、氢转移、环化及异构化等复杂的中间反应步骤, 将轻质烃转化为轻质芳烃. 由于轻质烃资源丰富且较为廉价, 而苯(B)、甲苯(T)和二甲苯(X)等轻质芳烃作为石化工业的基本有机化工原料而价值较高, 因此, 轻质烃芳构化为轻质芳烃的生产开辟了一条新的途径, 大力开展此方面的研究意义重大.

本文主要报道采用常规加热和微波加热两种不同方式在 Zn/Ni/HZSM-5 催化剂上进行混合碳四烃及正己烷芳构化反应研究的初步结果.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以南开大学研制的 ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=25)分子筛为原粉, 于 100~105 °C 下用 1 mol/L NH₄NO₃ 水溶液进行离子交换交换 3 h 左右. 离心除去母液后, 用蒸馏水洗涤三次, 于 115 °C 下干燥并在 550 °C 下焙烧, 制成 HZSM-5. 将所得 HZSM-5 先用 Zn(NO₃)₂ 水溶液浸渍, 再用 Ni(NO₃)₂ 水溶液浸渍制成 ZnNi/HZSM-5 催化剂. Zn 和 Ni 在催化剂中的含量分别为 3.0 wt% 和 1.0 wt%.

1.2 芳构化反应研究

芳构化反应在自行设计的装置上进行. 该装置设有微波和常规加热两种固定床流动型反应器, 它

收稿日期: 2001-09-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29676008)

作者简介: 程志林(1974-), 男, 博士,

E-mail: zlcheng@yanan.xmu.edu.cn.

们能同时或单独工作. 微波辐射功率(最大 1 500 W)由控制系统控制和调节大小. 催化剂用量 10 g, 反应原料(正己烷(分析纯)或混合碳四烃(取自抚顺石油二厂气体分离装置))在进入反应器前进行净化处理. 除特别指明外, 反应物料的空速一般为 WHSV(重量空速, 下同) = 1.0 h⁻¹. 反应产物经气/液分离后用气相色谱进行分析, 载气为氮气, 检测器 FID. 其中, 气相产物的分析采用 30 m 涂有 KCl 的 Al₂O₃ PLOT 毛细管柱在 GG-3400 型色谱仪(北京分析仪器厂)上进行, 进样量 2 μL; 液相产物采用 30 m PEG-20M 弹性石英毛细管柱在 GG-6000 型色谱仪(美国 Varian 公司)上进行, 进样量 0.2 μL.

2 结果与讨论

2.1 正己烷在 ZnNi/HZSM-5 催化剂上微波芳构化

分别研究了常规及微波加热条件下的正己烷芳构化反应. 图 1 显示了反应温度对总芳烃收率和 BTX(苯(B)、甲苯(T)和二甲苯(X)的总和)收率的影响. 可以看出高/径比为 5, 在常规加热条件下, 随着反应温度的升高, 在所研究的整个温度范围(300 ~ 525 °C)内, 总芳烃收率和 BTX 收率均增加, 表明正己烷芳构化反应以吸热为主, 升高反应温度有利; 在微波加热条件下, 随着反应温度在 300~ 450 °C 范围内升高, 总芳烃收率和 BTX 收率均增加, 且其增加幅度明显比相应的常规加热条件下高. 而随着反应温度在 450~ 525 °C 范围内升高, 总芳烃收率和 BTX 收率增加的幅度开始减小, 对于 BTX 收率甚至还出现了负增长. 因此, 在微波加热条件下, 正己烷芳构化反应存在着较佳反应温度范围. 从图 1 中

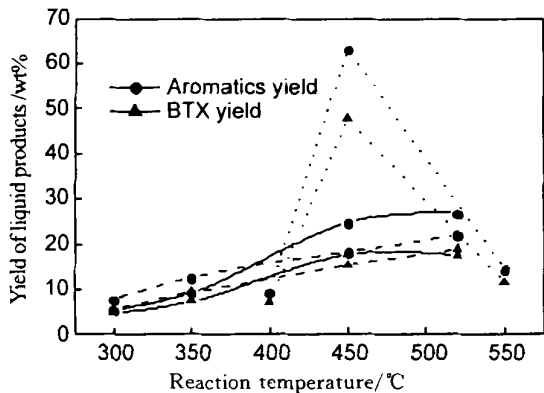


图 1 反应温度对液相产物的影响

---: 常规加热, —: 微波加热(高径比为 5),: 微波加热(高径比为 8)

Fig. 1 Effect of temperature on yield of liquid products

可以发现, 该较佳反应温度范围为 400~ 500 °C, 此时在微波加热条件下总芳烃收率和 BTX 收率均明显比常规加热条件下高. 换言之, 若达到相同的总芳烃收率和 BTX 收率, 微波加热体系的反应温度远比常规条件下低.

造成上述两种不同加热方式下正己烷芳构化反应性能差异的原因可能在于, 在常规加热方式下, 能量(热)的传递主要是通过传导等方式来实现. 对于作为热的不良导体的催化剂而言, 存在着热传递的迟滞效应, 从而导致了催化剂床层中存在着较大的径向温度梯度. 因此, 催化剂床层内部实际测点温度低于床层平均温度. 在微波加热方式下, 能量的传递则主要是通过固体弱键表面及点缺陷与微波发生共振耦合来实现^[12], 这导致了催化剂表面能量的不均匀, 其中能量较高的点会形成“微波热点”, 催化反应在这些催化活性位上发生^[13]. 由于催化剂床层中的“热点”是分立的, 因此整体床层温度并不高. 当反应温度较低(< 400 °C)时, 由于在微波加热条件下, 催化剂上只有“热点”温度可以使反应分子活化, 催化剂的效率较低, 不利于反应物转化. 从表 1 中在不同加热方式条件下气相产物的组成可以看出, 采用微波加热时, 作为芳构化反应的活性中间体产物 C₃⁻和 C₄⁻组分的含量明显增高, 表明芳构化反应的转化率不高, 从而为上述观点提供了佐证. 当反应温度较高(> 400 °C)时, 尽管在微波加热条件下, 催化剂床层中仍存在着温度梯度(宏观的和/或微观的), 然而床层整体温度的提高可能足以使大部分反应物分子活化, 并且因微波辐射可以对极性的反应物中间体物种(正碳离子等)进行“内加热”而增加了其碰撞几率, 反应活性增加. 另外, 也可能是由于微波可以引起反应体系中电偶极子的迅速转动(即电偶极子随微波场的变化而取向), 这个过程可视为分子搅拌, 正是这种分子搅拌作用使介质将吸收的微波辐射能量传递给催化剂晶格, 从而导致催化反应速率的增加^[14]. 但温度过高并非完全有利, 反而会因“内加热”而导致反应物中间体物种(正碳离子等)的解离和产物的深度脱氢, 降低了总的芳烃产率, 特别是 BTX 产率. 微波加热条件下所存在的温度热点及对反应分子的“内加热”, 导致了反应体系中形成了表观的新活性中心, 这也正是微波诱导催化反应的独特性之所在.

高/径比为 8, 在微波加热条件下, 反应温度对正己烷芳构化反应性能的影响远远比在高/径比为 5 的反应器中明显. 反应温度从 400 °C 升高至 450

表1 微波加热和常规加热条件气相产物分布

Tab. 1 Composition of gas products under conventional heating and microwave heating

	气相产物分布 / wt%						
	C ₁	C ₂	C ₃ ⁰	C ₃ ⁻	C ₄ ⁰	C ₄ ⁻	C ₅ ⁺
微波加热	0.426	1.644	44.005	1.025	42.250	10.650	0.482
常规加热	1.079	2.804	52.648	—	35.349	0.510	7.610

注: 反应温度 350 °C

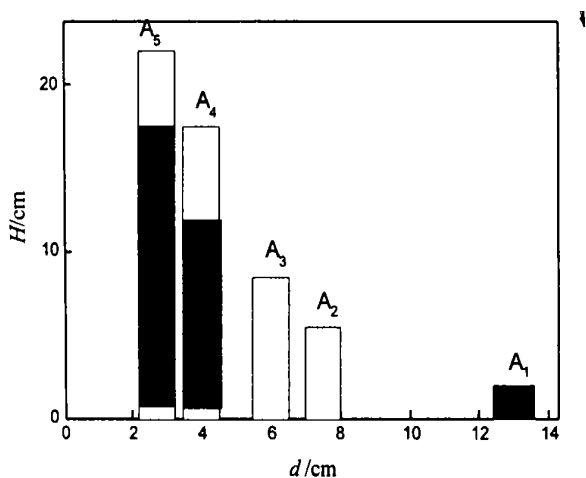


图2 微波场中恒温段与高径比的关系

■ 恒温段; □ 非恒温段

Fig. 2 The relationship between aspect ratios and constant temperature in microwave

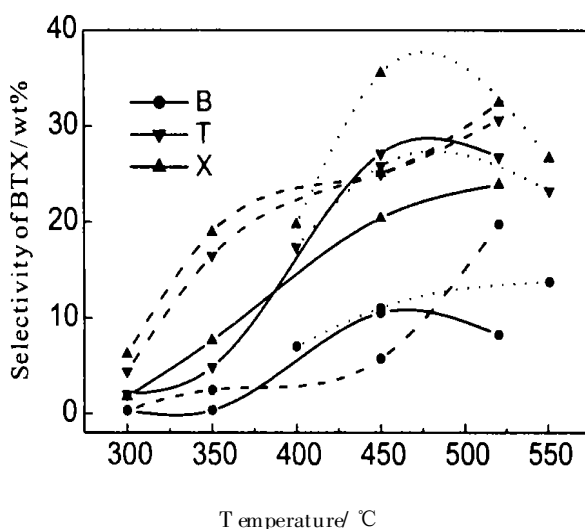


图3 温度对 BTX 选择性的影响

---: 常规加热, —: 微波加热(高径比为 5),: 微波加热(高径比为 8)

Fig. 3 Effect of temperature on BTX selectivity

°C, 总芳烃收率和 BTX 收率从 9.45% 和 7.25% 急剧升高至 63.21% 和 47.67%; 反应温度从 450 °C 升高至 500 °C, 总芳烃收率和 BTX 收率从 63.21% 和 47.67% 急剧减小至 14.56% 和 11.57%。我们曾以水为加热介质, 详细考察了在加热介质体积恒定的条件下高/径比对微波加热效果的影响, 见图 2。将相同质量的水盛入不同直径的容器内, 在相同时间内, 对微波加热效果进行考察。从图中可以看出, 容器 A₁ (直径 $d = 13$ cm, 水的高度 $H = 2$ cm, 高径比 $H/d = 0.154$) 时, 温度上升均匀, 主要因为微波对其纵向穿透加热是主要的; 容器 A₄ ($d = 4$ cm, $H = 17.5$ cm, $H/d = 4.375$)、A₅ ($d = 2.7$ cm, $H = 22$ cm, $H/d = 8.150$) 均有恒温段(图中阴影部分), 且随直径的减小而增加, 这是因为微波对其横向穿透加热是主要的; 容器 A₂ ($d = 7.5$ cm, $H = 5.5$ cm, $H/d = 0.73$)、A₃ ($d = 6$ cm; $H = 8.5$ cm, $H/d = 1.417$) 没有恒温段。

以上结果表明, 被加热物质高径比对微波均匀加热有直接的影响。这与被加热介质的微波穿透深

度有关, 主要因为当微波进入内部时, 能量不断被吸收产生微波能和场强被衰减, 如果被加热物质厚度越深, 微波能耗越多, 直到全部被吸收, 这时内部加热与传统加热一样通过热传导和对流来实现。由于容器 A₁ 介质的高径比较小, 微波能够纵向穿透介质, 从微观角度来说, 介质分子内外一起加热, 所以有恒温段, 而容器 A₄ 和 A₅ 介质的高径比较大, 意味着介质径向直径小, 微波横向能够穿透介质, 介质分子内外一起加热, 所以也有恒温段; 而容器 A₂ 和 A₃ 的高径比处于微波无法穿透的范围内, 因此无恒温段。

因此, 在图 1 中高/径的变化所引起的正己烷芳构化反应性能的巨大变化, 也是由于恒温段的改变所至, 高/径比为 8, 恒温段较长, 可以有更多的反应物分子被活化, 因此更能体现微波加热的特性。

图 3 显示了反应温度对于 BTX 中苯、甲苯和二甲苯相对选择性的影响。可以看出, 反应温度的升高可以在一定程度上改变 BTX 中各组份的选择性。并且随加热方式和高/径比的不同, 温度对 BTX 中各

表2 反应温度对芳构化活性的影响

Tab. 2 Effect of reaction temperature on aromatization performance

温度 / °C	气相产物组成 / wt%							液相产物组成 / wt%						BTX 收率 / wt%
	C ₁	C ₂	C ₃ ⁰	C ₃ ⁻	C ₄ ⁰	C ₄ ⁻	C ₅ ⁺	C ₆ ⁻	B	T	E	X	C ₇ ⁺	
400	9.86	13.11	47.90	1.70	20.58	1.01	5.39	48.39	7.03	17.41	2.02	19.76	5.39	7.25
450	10.26	19.65	43.44	1.44	23.60	0.18	1.48	2.46	11.06	25.85	5.64	35.41	19.58	47.67
550	6.65	16.56	32.12	1.90	36.11	1.27	5.39	8.56	14.79	23.29	7.49	26.67	19.30	11.67

注: B 表示苯; T 表示甲苯; E 表示乙苯; X 表示二甲苯。

组份的选择性的影响也不同, 在微波加热条件下上述影响更为明显. 这是由于芳构化反应涉及了脱氢、裂解、异构化、叠合、氢转移及环化等一系列复杂的中间反应步骤, 尽管总反应表现为吸热, 但各中间反应步骤则有吸热的也有放热的. 因此, 温度的改变对于各中间反应步骤反应速度的影响各不相同, 从而改变了产物的分布. 在微波加热条件下, 还会由于中间物种的种类和浓度的不同, 其所受到的内加热也不同, 因此, 产物分布的改变与常规加热方式下不同, 并且也更为明显. 图 3 中的结果暗示着有可能在微波加热方式下通过改变反应温度而选择性地生成所需要的特定产物.

表 2 显示了高/径比为 8, 在微波加热条件下, 反应温度对正己烷芳构化反应气相及液相产物分布的影响. 可以看出, 在 450 °C 时, 液相产物分布最佳. 与 400 °C 和 550 °C 时相比较, 450 °C 时在液相产物中 BTX 的选择性最高, 而在相应的气相产物中 C₁ ~ C₂ 烃的选择性则最高. 表明在 450 °C 时反应活性最佳. 因此, 芳构化反应可能涉及了以下一系列步骤: 正己烷首先发生裂解, 生成小分子烯烃和/或烷烃, 其中的 C₃ ~ C₄ 活性组份再经齐聚、环化及脱氢等反应生成目标产物 BTX. 在反应温度较低(400 °C)时, 由于正己烷不能在催化剂上被充分活化, 反应转化率较低, 反映在气相产物中 C₁ ~ C₂ 烃选择性不高及液相产物中 C₆⁻ 选择性非常高; 而在反应温度较高(550 °C)时, 由于“热点分子”的温度太高, 催化剂容易结焦, 活性降低, 同样反映在气相产物中 C₁ ~ C₂ 烃选择性不高及液相产物中 C₆⁻ 选择性较高. 另外, 在反应温度为 550 °C 时, 甲苯和二甲苯选择性降低, 而苯及乙苯的选择性则升高. 表明在催化剂部分结焦失活后, 芳烃歧化反应的重要性增加. 因此, 反应温度太低或太高均不利于正己烷芳构化反

应.

图 4 显示了反应温度为 520 °C 时反应时间对总芳烃收率和 BTX 收率的影响. 可以看出, 随反应时间的增加, 在常规加热和微波加热条件下总芳烃收率和 BTX 收率均存在着波动. 反应时间较长时, 总芳烃收率和 BTX 收率均呈下降趋势, 这是由于催化剂部分而结焦失活所致. 另一方面, 在常规加热条件下总芳烃收率和 BTX 收率随反应时间变化较为平缓, 而在微波条件下则变化幅度较大, 特别是在反应器高/径比为 8 的情况下表现得更为明显. Bond 等^[16] 在研究微波催化甲烷氧化偶联时认为, 由于催化剂的不均匀性和受到微波辐射时催化剂床层中各处的电场强度也不相同, 因此, 电场最强处将会形成热点, 并且这种热点在催化剂床层中并不固定, 而是随机地发生. 因此, 图 4 中的结果可能是由于随着反应的不进行, 催化剂表面的微观结构因吸附物种的不同而发生了改变, 导致在微波辐射下催化剂床层中各处电场强度也随之改变, 另外, 也可能是由于所采用的微波辐射是以脉冲形式作用于反应体系. 因此, 在电场最强处所形成的热点温度的位置会随反应时间的不同而发生迁移, 从而引起反应活性的改变. 由于相对于高/径比为 5 而言, 高/径比为 8 时反应体系受到的微波辐射更为充分, 因此在后者情况下, 反应性能随时间的改变也更为明显.

图 5 显示了反应温度为 520 °C 时反应时间对 BTX 中苯、甲苯和二甲苯相对选择性的影响. 可以看出, 随着反应时间的增加, 在常规加热条件下, 苯、甲苯和二甲苯相对选择性的改变较大, 而在微波加热条件下则相对改变较小. 因此, 也在一定程度上体现了微波加热的优越性.

2.2 混合碳四烃微波芳构化

在 ZnNi/HZSM-5 催化剂上考察了常规加热和微波加热条件下混合碳四烃(组成见表 3)芳构化反

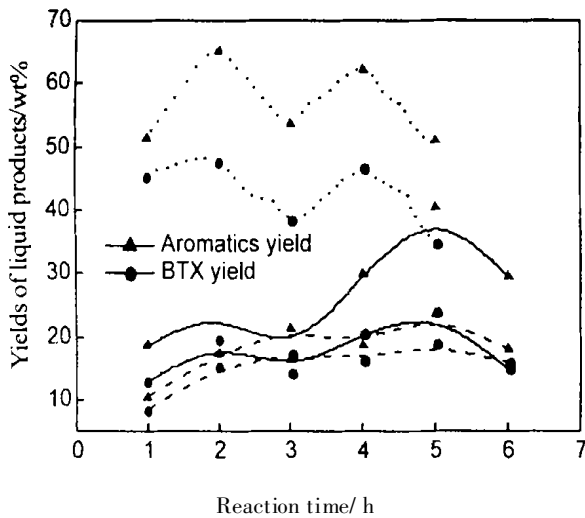


图 4 液相产物收率随反应时间的变化
 --- : 常规加热, —: 微波加热(高径比为 5),: 微波加热(高径比为 8)

Fig. 4 Relationship of reaction time and mass yield of liquid products

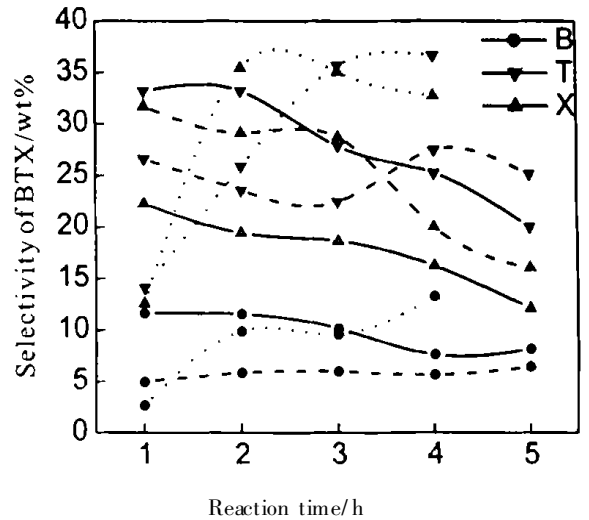


图 5 BTX 选择性随时间的变化
 --- : 常规加热, —: 微波加热(高径比为 5),: 微波加热(高径比为 8)

Fig. 5 Relationship of reaction time and BTX selectivity

表 3 混合碳四烃原料组成

Tab. 3 The composition of raw material in experiments(wt %)

原料	C ₂ ⁰	C ₃ ⁰	C ₃ ⁻	i- C ₄ ⁰	n- C ₄ ⁰	1- C ₄ ⁻	2- C ₄ ⁻	iso- C ₄ ⁻	C ₅ ⁺
混合碳四烃	0.000	0.000	0.000	0.000	5.057	41.76	3.992	47.992	1.199

表 4 微波加热和常规加热条件下混合碳四烃芳构化性能比较

Tab. 4 Comparison between the aromatization performances of mixed C₄ hydrocarbon under microwave irradiation and conventional heating

加热方式	温度 / °C	芳烃收率 / wt%	液相产物分布 / wt%							
			Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m-xylene	p-xylene	o-xylene	C ₉ ⁺	C ₆ ⁻
微波加热	400	29.51	16.77	34.32	2.49	8.02	18.86	6.89	6.42	6.15
常规加热	400	12.43	8.45	16.83	3.24	7.59	12.69	5.80	17.74	27.26

注: WHSV= 1.0 h⁻¹

应的性能, 结果如表 4 所示. 可以看出, 在微波加热条件下, 芳烃的收率及目标产物 BTX 的选择性均比常规加热条件下明显提高. 这种结果充分表明, 与正己烷芳构化反应一样, 微波加热对于混合碳四烃芳构化反应也具有明显的促进作用.

图 6 和图 7 显示了微波加热条件下 ZnNi/HZSM-5 催化剂上混合碳四烃芳构化反应气相产物组成随反应时间的变化. 在反应初期的气相产物中, 与原料组成相比较, C₃ 及 C₄⁰ 含量较高而 C₁~C₂、及 C₄⁻ 含量较低. 表明芳构化反应可能首先主要涉

及了 C₄⁻ 的齐聚, 随后齐聚物再经裂解、脱氢、齐聚、氢转移、环化及异构化等复杂的中间反应步骤而生成芳烃. 随着反应时间的延长, C₄⁻ 含量呈增加趋势, 表明催化剂部分结焦, 反应活性下降. 由于 C₄⁻ 以外的其他气相产物主要是通过 C₄⁻ 的齐聚物的二次反应而生成, 并且涉及了碳正离子中间体, 因此受微波脉冲辐射的影响, 随反应时间的延长, 除 C₁~C₂ 外上述气相产物的含量波动较大. 在所研究的反应时间段内, C₁~C₂ 的含量变化很小, 也表明了芳构化反应首先主要涉及 C₄⁻ 的裂解的可能性较小.

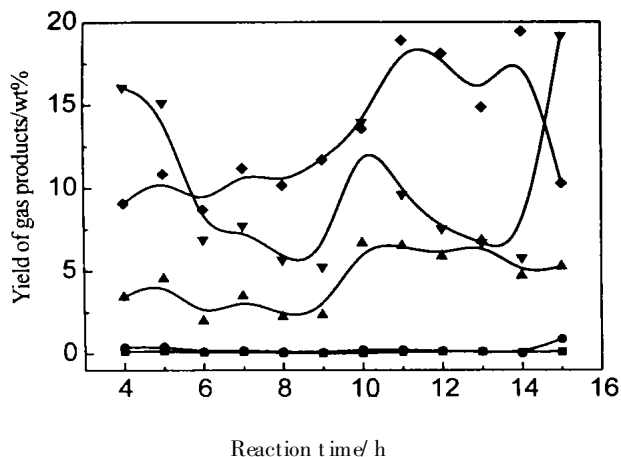


图6 反应温度 450 °C 条件下微波加热气相产物 (C₁~ C₃) 随时间的变化

—■— C₁, —●— C₂⁰, —▲— C₂⁻,
—▼— C₃⁰, —◆— C₃⁻

Fig. 6 Effect of reaction time on yield of (C₁~ C₃) gas products under microwave heating at 450 °C

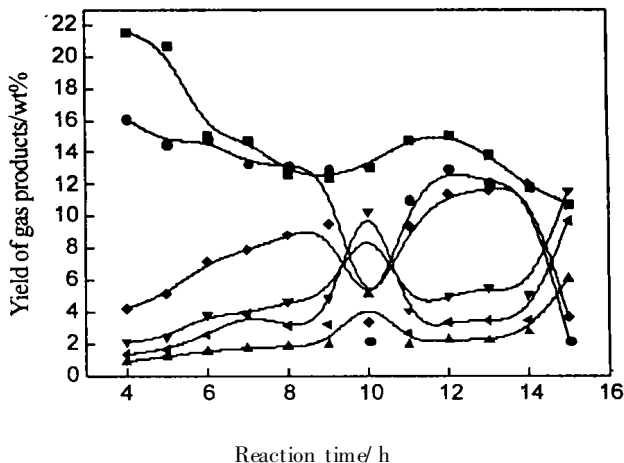


图7 反应温度 450 °C 条件下微波加热气相产物 (C₄) 随时间的变化

—■— n-C₄⁰, —●— i-C₄⁰, —▲— trans-C₄⁻,
—▼— t-C₄⁻, —◆— iso-C₄⁻, —▶— cis-C₄⁻

Fig. 7 Effect of reaction time on yield of (C₄) gas products under microwave heating at 450 °C

3 结论

在 ZnNi/HZSM-5 催化剂上所进行的低碳烃芳构化反应研究表明,微波加热条件下的反应性能与常规加热条件下明显不同.在微波加热条件下,反应温度、高/径比及反应时间的改变对反应性能的影响更为明显.特别是在一定程度上升高反应温度或高/径比可以明显地提高总芳烃收率和 BTX 收率.微波加热条件下低碳烃芳构化反应所表现出的独特反应行为可归因于具有不同于常规加热条件下的能量传递方式,主要表现在:1)微波加热条件下高强度短脉冲微波辐射聚焦到催化剂表面时,某些表面点位被有选择性地快速加热至很高温度从而形成了热点.这些热点为反应物分子的活化和/或转化提供了新的活性中心;2)微波辐射对于可吸收微波的原料(如: C₄⁻)及反应中间体物种(如 C⁺等)具有内加热效应;3)微波辐射对于不吸收或弱吸收微波的原料(如正己烷)可通过其穿透性和选择性及瞬时加热作用,在不使吸附着的有机层明显升温的情况下,直接与催化剂表面的金属点位作用,从而使反应物分子活化.这时催化剂的作用不仅仅在于为反应物分子的活化和/或转化提供活性中心,还可以把能量聚焦在反应活性位附近,从而明显地影响反应的进程.应该指出,有关微波诱导催化反应机制的研究毕竟还不深入,微波与物质的相互作用,除表现为“热”以外,到底有没有某种“非热效应”存在都因微波场中

温度检测的不确定性而受到质疑,是一个值得探讨的问题.在实验中如果能够控制微波脉冲的占空比,则可以控制所要达到的温度,并使产物脱附和减少不想要的副反应发生.另外,如果采用连续式微波辐射加热,有可能进一步改进反应的性能.

参考文献:

- [1] 鲁丹,李海涛.微波消解-氢化物发生原子吸收光谱法测定食物中的汞[J].光谱学与光谱分析,1999,19(3):394-396.
- [2] Gupta R, Paul S, Gupta A K, et al. Opening of oxirane ring with N-nucleophiles under microwave irradiation[J]. Indian Journal of Chemistry Section B-Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry, 1997,36(3):281-283.
- [3] Tselinskii I V, Astratey A A, Brykov A S. Use of microwave heating in organic synthesis[J]. Zhurnal Obshchei Khimii, 1996,66(10):1699-1704.
- [4] Beneteau V, Besson T, Rees C W. Rapid synthesis of 2-cyanobenzothiazoles from N-aryliminodithiazoles under microwave irradiation[J]. Synthetic Communications, 1997,27(13):2275-2280.
- [5] 马波,孙万付,陈平.硅铝材料的微波法合成[J].石油化工,1998,27(9):645-648.
- [6] 赵杉林,张扬建,孙桂大,等. ZSM-5 沸石分子筛的微波辐射法合成与表征[J].石油学报(石油加工),1999,15(3):89-91.
- [7] 毕先钧,谢小光,洪品杰,等.微波辐射引发甲烷部分氧化制合成气 iv. 反应条件对 Ni/La₂O₃ 催化剂催化活性的影响[J].催化学报,1998,19(4):360-362.

- [8] 田一光,李广钧,孙剑飞,等. La^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 与X沸石的微波加热离子交换[J]. 化学研究与应用, 1997, 9(4): 360-365.
- [9] 毕先钧,段爱红. 添加元素对Ni/ZrO-2催化甲烷部分氧化制合成气的影响[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 1999, 19(6): 60-63.
- [10] Choudhary V R, Mantri K, Sivadinarayana C. Influence of zeolite factors affecting zeolitic acidity on the propane aromatization activity and selectivity of Ga/H-ZSM-5[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 37(1-2): 1-8.
- [11] Meriaudeau P, Ha V T T, Tiep L V. Methane aromatization over Mo/H-ZSM-5: on the reaction pathway [J]. Catalysis Letters, 2000, 64(1): 49-51.
- [12] Booske J H, Cooper R F, Dobson I. Mechanisms for nonthermal effects on ionic mobility during microwave processing of crystalline solids[J]. J. Master. Res., 1992, 7(2): 495-501.
- [13] 陈长林,洪品杰,戴树珊. 微波场对固态氧离子导体上的甲烷氧化偶联的影响[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(1): 99-102.
- [14] Chen S T, Chiou S H, Wang K T. Aromatic hydrocarbons by means of microwave induced catalysis[J]. J. Chn. Chem. Soc., 1991, 38: 85-89.
- [15] Haag W O, Lago R M, Weisz P B. Transport and reactivity of hydrocarbon molecules in a shape-selective zeolite[J]. Faraday. Discuss. Chem. Soc., 1981, 72: 317-330.
- [16] Bond G, Moyes R S, When S A. Recent application of microwave heating in catalysis[J]. Catal. Today, 1993, 17: 427-437.

Microwave-induced Catalysis to Light Hydrocarbon Aromatization on ZnNi/HZSM-5 Catalyst

CHENG Zhilin¹, LIU Zan², CHAO Zhi-sheng¹, WAN Huilin¹, SUN Zhao-lin³

(1. Chem. Dept. and State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surfaces in Xiamen Univ., Xiamen 361005, China; 2. Inst. of Public Utility, Tianjin 300100, China; 3. Dept. of Applied Chem. of Fushun Petroleum Inst., Funshun 113001, China)

Abstract: Light hydrocarbon aromatization under microwave irradiation (MWI) heating and conventional heating, respectively, were investigated over ZnNi/HZSM-5 catalyst. Effects of reactor high aspect ratio, reaction temperature, space velocity and reaction time on reaction performance were examined. It was found that considerable improvement for the reaction performance could be obtained under MWI heating and optimized reaction conditions. The mechanism of MWI induced catalysis was discussed.

Key words: microwave; light hydrocarbon; aromatization; ZSM-5; catalyst