研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

骨架铝落位对Ga/H-ZSM-5催化丙烷脱氢芳构化性能的影响

韩媛媛[1]，梁硕[1]，谭明慧[2]，王阳[1]，吴明铂[1,2]

（[1]中国石油大学（华东）石大山能新能源学院，中国石油大学（华东）化学化工学院，山东 青岛 266580；[2]青岛科技大学化工学院，山东 青岛 266061）

摘要： H-ZSM-5分子筛因其独特的孔道结构和酸性特征而被广泛应用于丙烷脱氢芳构化反应。然而，除酸量和酸强度外，骨架Al空间分布对催化性能的影响尚未得到充分认识。本研究选取两种具有不同Al落位特征的H-ZSM-5分子筛，系统考察了其Ga改性前后的丙烷脱氢芳构化性能。实验结果表明，两种H-ZSM-5分子筛在Na含量及骨架Al空间分布特征方面存在差异。综合催化性能与结构表征结果，本研究进一步聚焦于骨架Al空间分布对酸性微环境及对Ga与酸协同作用的调控作用。结果表明，骨架铝的位置在调控金属-酸协同效应以及丙烷芳构化反应路径方面起着关键作用。在孔道交叉区域具有更多骨架Al的分子筛可构筑更适宜反应进行的局部酸性微环境，进而更好发挥Ga脱氢中心与酸位点之间的协同作用，获得更优的丙烷芳构化本征活性。本研究为理解Al落位对丙烷脱氢芳构化反应的影响机制和高效催化剂的理性设计提供了新思路。

关键词： 丙烷脱氢芳构化；催化剂；H-ZSM-5分子筛；Al落位

中图分类号： TQ 426.6　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-16

Influence of Framework Aluminum Siting on Catalytic Performance of Ga/H-ZSM-5 for Propane Dehydroaromatization

HAN Yuanyuan[1], LIANG shuo[1], TAN Minghui[2], WANG Yang[1], WU Mingbo[1,2]

([1]*College of New Energy, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao* 266580, *Shandong, China*; [2]*College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao* 266061, *Shandong, China*)

Abstract: H-ZSM-5 zeolites have been extensively employed in propane dehydroaromatization owing to their unique pore architecture and intrinsic acidity. Even though the effects of acid site density and acid strength on catalytic performance have been widely investigated, the role of framework Al siting remains insufficiently understood. In this work, two H-ZSM-5 zeolites possessing distinct framework Al distributions are selected to systematically evaluate their catalytic behaviors in propane aromatization before and after Ga modification. The results reveal that the two H-ZSM-5 zeolites exhibit distinct differences in Na content and framework Al distribution. Based on catalytic evaluation and spectroscopic analysis, the modulation effects of framework Al distribution on the acidic microenvironment and the synergistic interplay between Ga species and zeolite acid sites were systematically explored. The results demonstrate that the spatial location of framework Al is essential for

收稿日期： 2026-06-12　　**修回日期：** 2026-09-05

通信作者： 吴明铂(1972—)，男，博士，教授，wumb@qust.edu.cn；王阳(1991—)，男，博士，教授，wangyang@upc.edu.cn

第一作者： 韩媛媛(1998—)，女，博士研究生，b24150013@s.upc.edu.cn

基金项目： 联合基金重点项目(U25B20109)；国家重点研发计划项目(2023YFB4104500)

引用本文： 韩媛媛, 梁硕, 谭明慧, 王阳, 吴明铂. 骨架铝落位对Ga/H-ZSM-5催化丙烷脱氢芳构化性能的影响[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-16

Citation: HAN Yuanyuan, LIANG shuo, TAN Minghui, WANG Yang, WU Mingbo. Influence of Framework Aluminum Siting on Catalytic Performance of Ga/H-ZSM-5 for Propane Dehydroaromatization[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-16

tuning metal–acid synergism and steering the reaction pathway of propane aromatization. These findings demonstrate that framework Al siting plays a crucial role in governing the metal–acid synergy and consequently the reaction pathway of propane aromatization. The catalyst with a higher proportion of framework Al located at channel intersections could construct a more favorable local acidic microenvironment for the reaction, thereby promoting the synergistic interaction between Ga dehydrogenation centers and acid sites and achieving superior intrinsic activity for propane aromatization. This study provides new insights into the mechanisms by which framework Al siting influences propane dehydroaromatization and offers valuable guidance for the rational design of highly efficient catalysts.

Keywords: Propane dehydroaromatization; Catalyst; H–ZSM–5 zeolites; Al siting

引 言

随着页岩气、天然气以及液化石油气等资源的不断开发，丙烷等低碳烷烃的产量持续增长。同时，在“双碳”目标和可持续发展战略推动下，CO_2加氢、费托合成（Fischer–Tropsch Synthesis, FTS）等碳资源转化技术得到了广泛关注[1–4]。这些过程在生产目标产物的同时，通常会伴随丙烷等低碳烷烃副产物的生成。由于低碳烷烃化学性质稳定、产品附加值较低，若无法实现高效转化，不仅会造成碳资源浪费，也会拉低整套工艺的经济效益。在此背景下，丙烷脱氢芳构化技术能够将丙烷一步转化为苯、甲苯、二甲苯（BTX）等高附加值芳烃，因而在低碳烷烃高值化利用领域展现出优异的应用前景[5]。因此，开发高效催化体系以实现丙烷的高效芳构化，对提升碳资源利用率、优化工艺经济性意义重大。

H–ZSM–5分子筛因其独特的MFI拓扑结构、适宜的孔道尺寸以及可调控的酸性，被广泛应用于丙烷芳构化反应[6, 7]。但纯H–ZSM–5分子筛对丙烷C–H键的活化能力较弱，脱氢性能不足，难以满足丙烷高效芳构化的反应需求。为提高丙烷活化效率，通常通过金属改性的方式在H–ZSM–5分子筛中引入脱氢活性中心。金属物种能与丙烷发生相互作用，降低C–H键活化能垒，加快烷烃向烯烃的转化，而分子筛中的酸位点能够进一步催化烯烃的低聚、环化及芳构化，从而优化其催化活性[8–10]。在众多改性金属中，Ga因其优异的脱氢活性而受到广泛关注。研究表明，Ga改性分子筛体系中，Ga活性中心能够有效促进丙烷的初始脱氢过程，同时，H–ZSM–5分子筛的酸性位点则能够促进烯烃等进一步发生低聚、环化、芳构化反应，二者的协同作用能大幅提升芳烃产物收率[5, 11–13]。此外，与Zn等传统金属相比，Ga具有更高的脱氢活性和稳定性，能够有效提高芳烃选择性。与Pt等贵金属相比，Ga具有更低的成本且不易引发过度裂解反应，使其成为丙烷脱氢芳构化反应催化剂中应用最广泛的组分之一。然而，丙烷脱氢芳构化反应是一个涉及多个竞争步骤的串联反应网络，其反应过程不仅取决于金属活性中心，还受到分子筛酸性结构的显著影响。因此，合理调控骨架酸性是提升催化剂活性和选择性的关键问题。

随着先进表征技术的发展，研究者逐渐认识到，除酸量和酸强度外，骨架Al的空间分布同样是影响分子筛催化性能的重要结构参数[14–17]。在H–ZSM–5分子筛中，骨架Al可形成位于直通道、正弦孔道和孔道交叉处的Brønsted酸中心，从而构建不同的酸性微环境[18]。因此，由Na含量、Al的配位环境及空间位置等因素共同调控的酸性特征，是影响分子筛催化行为的重要因素。其中，Al落位被认为是连接分子筛结构、酸性特性与催化性能的重要桥梁之一。已有研究证实，Al落位能够显著调控甲醇制烯烃、烷基化、异构化、轻烯烃芳构化等多种催化反应的效果。Chen等利用固体核磁共振技术系统研究了HZSM–5中不同Al物种的分布特征，并指出骨架Al位置与催化性能之间存在密切关联[19]。Wang等发现当Al原子落位于交叉孔道时，会显著促进芳烃循环过程，这归因于孔道交叉处更小的空间约束作用，反应生成的有机物分子可顺利扩散出孔道，从而有效减少积碳产生，提升催化剂稳定性[20]。Liu等发现酸位点位于孔道交叉处时，更有利于烯烃中间产物的转换，反应中间体的氢转移速度更快，从而更有利于芳烃形成[21]。这些研究表明，骨架Al的空间分布能够调控酸位点性质及其微观反应环境，进而影响催化反应路径。

对于丙烷脱氢芳构化反应，现有研究主要集中

于Ga负载方式、金属物种结构以及酸密度调控等方面[22-24]，而关于骨架Al落位对丙烷脱氢芳构化反应性能影响的研究仍相对有限。作为H-ZSM-5分子筛中Brønsted酸位点的结构基础，骨架Al的空间分布不仅与酸性特征相关，还能够进一步决定酸位点在孔道中的分布特征，进而影响烯烃中间体的吸附、转化及扩散行为。在Ga/H-ZSM-5双功能催化体系中，Brønsted酸位不仅参与烯烃低聚、环化和芳构化等关键反应步骤，还可能与Ga脱氢活性中心形成协同作用，共同调控丙烷脱氢芳构化反应路径和产物分布。因此，阐明Al落位与酸位分布之间的关系，以及其对Ga/H-ZSM-5催化行为的影响，对于深入理解丙烷脱氢芳构化反应机理和实现催化剂理性设计具有重要意义。

基于此，本工作选取两种具有不同Al落位特征的H-ZSM-5分子筛作为研究对象，系统比较其在丙烷脱氢芳构化反应中的催化性能差异。通过结构表征与催化性能评价相结合的方法，分析Al落位对酸位分布及芳构化行为的影响规律。进一步构筑Ga改性H-ZSM-5催化剂，以考察引入脱氢活性中心后催化性能的变化及其结构本质。研究结果表明，不同的酸性特征和Al空间分布均可能参与催化性能差异的形成，不同Al落位导致的孔道局部微环境差异能够显著影响催化剂的芳构化活性和产物选择性，即使在Ga改性后，这种性能差异仍然存在，表明骨架Al空间分布能够进一步影响金属-酸协同作用过程。本研究为理解H-ZSM-5分子筛中Al落位效应及其在轻烷烃芳构化反应中的作用机制提供了新的认识，并为高效双功能芳构化催化剂的设计提供理论依据。

1 实验材料和方法

1.1 材料

偏铝酸钠($NaAlO_2$)(国药集团化学试剂有限公司)、四丙基溴化铵($C_{12}H_{28}BrN$)(TPABr)(国药集团化学试剂有限公司)、正丁胺($C_4H_{11}N$)(麦克林生化科技有限公司)、硅溶胶LUDOX®HS-40(SiO_2)(西格玛奥德里奇公司)、硝酸镓($Ga(NO_3)_3\cdot_xH_2O$，麦克林生化科技有限公司)均为分析纯级别，使用时无需进一步纯化。用于催化剂制备的去离子水通过超纯水系统获得，电阻率为18.2 MΩ。

1.2 催化剂的制备

采用水热法合成硅铝比为25的H-ZSM-5-T分子筛[1]。首先，将$NaAlO_2$、TPABr和$C_4H_{11}N$溶解在去离子水中并搅拌1 h。随后，逐滴加入硅溶胶，所得混合物再搅拌1 h以获得均匀的前驱体凝胶。合成凝胶的最终摩尔组成为：SiO_2:Al_2O_3:TPABr:$C_4H_{11}N$:H_2O= 1:0.02:0.05:0.37:35。将所得混合物转移进入带有聚四氟乙烯内衬的高压水热反应釜中，在180 ℃下加热48 h。收集样品并用去离子水和乙醇多次清洗，在100 ℃下干燥12 h，随后在550 ℃的马弗炉中煅烧5 h，最终获得H-ZSM-5-T分子筛催化剂。H-ZSM-5分子筛催化剂采购于浙江吉瑞通新材料有限公司。

采用湿浸渍法制备Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5分子筛催化剂，以$Ga(NO_3)_3\cdot xH_2O$为Ga前驱体，按照Ga添加量为1.6 wt%配置浸渍液并进行浸渍，在100 ℃下干燥12 h，随后在550 ℃的马弗炉中煅烧5 h，最终获得Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5分子筛催化剂。在性能评估前，Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5分子筛在H_2氛围下823 K预处理1 h，以促进Ga快速扩散[25]。

1.3 催化剂表征

使用配备铜Kα射线源的DX-2700BH型X射线衍射仪(丹东浩元仪器有限公司)对所得催化剂进行X射线衍射(XRD)分析。使用扫描电子显微镜(SEM，蔡司Genimi 300)和透射电子显微镜(TEM，JEM-2100F，JEOL)观察样品形貌。能量色散X射线光谱(EDX)和催化剂的元素分布通过高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM，JEM-2100F，JEOL)进行分析。

使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES，安捷伦科技有限公司)测量催化剂中的元素含量。使用JW-BK200仪器(北京精微高博仪器有限公司)确定催化剂的比表面积和孔径分布。通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算得比表面积。使用配备单色Al Kα射线源的X射线光电子能谱(XPS，ESCALAB 250Xi，赛默飞世尔科技公司)测试催化剂的表面化学性质。使用AVANCE3-400M(布鲁克有限公司)宽腔固态核磁共振(NMR)谱仪分析分子筛样品中的Si、Al分布。使用热重分析仪(美国TA公司，TGA55)分析反应后催化剂中的积碳含量。

使用PCA-1200仪器(北京彼奥德电子技术公

司）进行氨程序升温脱附（NH_3-TPD），用以测定分子筛酸性情况。具体步骤如下：称取100 mg催化剂样品在Ar气流（30mL·min^{-1}）中于150 ℃下预处理1 h，以去除物理吸附的水分和杂质，随后降温至50 ℃。通入NH_3（5 vol%NH_3-Ar混合气，50 mL·min^{-1}）吸附60 min至饱和状态。随后在30 ℃下用Ar（30 mL·min^{-1}）吹扫以去除物理吸附的NH_3。最后以10 ℃·min^{-1}的升温速率从30 ℃程序升温至600 ℃并记录NH_3-TPD谱图，通过热导检测器（TCD）检测NH_3脱附的信号。

使用傅里叶变换红外光谱仪（赛默飞世尔仪器有限公司）获得了吡啶红外（Py-IR）光谱，以区分分子筛中的酸类型。在进行Py-IR测试之前，将分子筛压制成自支撑薄片，并在400 ℃和10^{-4} Pa的压力下脱气处理1 h。之后，将吡啶蒸气引入样品池，在室温下吸附1 h。最后，按照样品在150、200、250、300、350、400、450、500 ℃下的热处理顺序获取光谱。

对于分子筛的结晶度，使用以下公式计算：

$$结晶度 = \frac{结晶峰面积}{结晶峰面积 + 非结晶峰面积} \times 100\%$$

对于分子筛的酸性数据，使用以下公式计算：

Py-IR：

$$C_{Bronsted} = 1.88 \times A_B \times \frac{R^2}{m}$$

$$C_{Lewis} = 1.42 \times A_L \times \frac{R^2}{m}$$

催化剂中Brønsted酸和Lewis酸的定量分析采用文献报道的方法进行[26]。其中1.88和1.42分别是Brønsted酸和Lewis酸的消光系数。Brønsted酸和Lewis酸特征峰的峰面积分别标记为A_B和A_L。沸石压缩片的半径标记为R。压缩片的质量标记为m。

1.4　催化活性评估

在内径为12 mm的固定床反应器（由北京志翔蓝天评价装置技术开发有限公司提供）中测量分子筛的催化性能。将0.5 g分子筛催化剂制成20-40目的颗粒，并与等体积的石英砂混合后装入反应器中。在N_2（15 ml·min^{-1}）氛围下将温度升高至823 K，以在常压下去除杂质。将反应器进料切换为15 ml·min^{-1}的N_2/C_3H_8（2/1）混合气体开始反应。

为了测量产物和反应物的浓度，使用在线气相色谱仪（浙江福立分析仪器有限公司，GC9790II），并配备了火焰离子化检测器（FID）和热导检测器（TCD）。从石英反应器末端到气相色谱柱的出口处被加热至200 ℃，以防止产物的凝结。TCD连接到TDX-01（60-80目，3 mm×2 m，浙江福立分析仪器有限公司）；Porapak-Q（60-80目，3 mm×2 m，浙江福立分析仪器有限公司）填充柱用于分析Ar、CO、CH_4和CO_2；并且FID与HP-PLOT-Q毛细管柱（0.53 mm×30 m，安捷伦科技有限公司）相连，用于检测气相烃类物质。

丙烷的转化率和产物的选择性计算如下：

$$\chi_{propane} = \frac{n_{propane,in} - n_{propane,out}}{n_{propane,in}} \times 100\%$$

$$S_i = \frac{N_i \times n_i}{\sum_1^i (N_i \times n_i)}$$

其中$\chi_{propane}$是丙烷的转化率，S_i是产物的选择性，$n_{propane,in}$和$n_{propane,out}$分别是丙烷在进料入口和出口中的碳原子摩尔数，N_i和n_i分别代表产物i的摩尔百分比和碳原子数。

2　实验结果与讨论

2.1　催化剂的结构、组成及表面性质

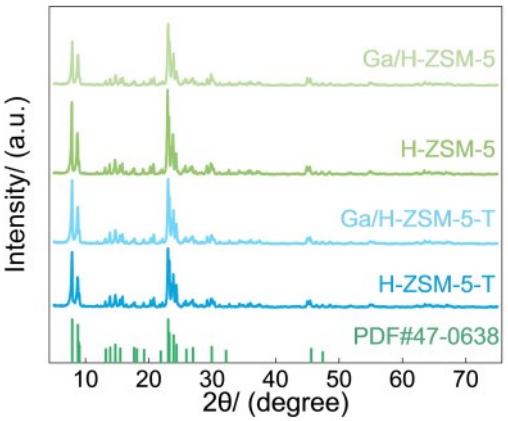

图1　H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂的XRD谱图

Fig.1　XRD patterns of H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T and Ga/H-ZSM-5 catalysts

H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5分子筛催化剂的X射线衍射（XRD）谱图如图1所示，所有样品的特征衍射峰与MFI拓扑结构（PDF#47-0638）吻合良好，含Ga样品中没有观测到明显Ga_2O_3晶相的衍射峰，证明样品中没有聚集的Ga_2O_3。通过XRD谱图拟合可知，H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5样品的相对结晶度分别为87.8%、87.1%、89.4%和90.3%，四种样品具有相近的结晶度，说明其晶体完整性不

存在明显差异。

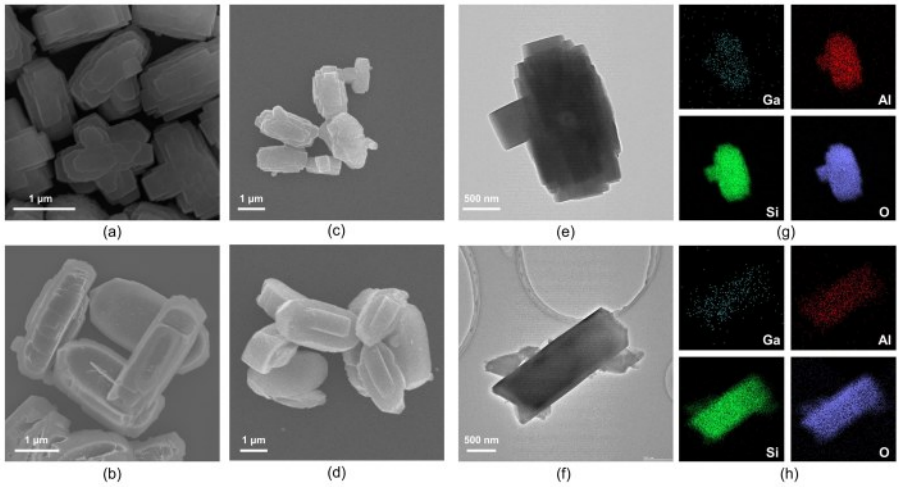

图2 (a)H-ZSM-5-T、(b)H-ZSM-5、(c)Ga/H-ZSM-5-T和(d)Ga/H-ZSM-5催化剂的SEM图;(e)Ga/H-ZSM-5-T和(f)Ga/H-ZSM-5分子筛催化剂的TEM图;(g)Ga/H-ZSM-5-T和(h)Ga/H-ZSM-5催化剂的元素分布图

Fig.2 SEM images of parent (a) H-ZSM-5-T、(b) H-ZSM-5、(c) Ga/H-ZSM-5-T and (d) Ga/H-ZSM-5 catalysts, TEM images of parent (e) Ga/H-ZSM-5-T and (f) Ga/H-ZSM-5 catalysts, elemental mapping image of (g) Ga/H-ZSM-5-T and (h) H-ZSM-5 catalysts

扫描电子显微镜(SEM)的表征结果显示,H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T 和 Ga/H-ZSM-5具有均匀的形貌和良好的结晶度(图2)。透射电子显微镜(TEM)结合能量色散X射线光谱(EDX)结果显示(图2),Ga改性后样品形貌没有发生明显变化,并且Ga元素在MFI骨架中均匀分布。电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)结果初步证实,H-ZSM-5-T和H-ZSM-5分子筛Na的质量分数分别为0.28wt%和0.03wt%。并且,H-ZSM-5-T和H-ZSM-5分子筛具有相似的体相Si/Al,分别为21和23。经Ga改性后,Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5分子筛的体相Si/Al分别为24和20,与改性前分子筛相比变化较小,证明Ga改性过程未导致明显的脱铝情况。为进一步分析分子筛骨架Si/Al,采用^{29}Si MAS NMR对骨架Si/Al进行了表征(如图3)[27],H-ZSM-5-T和H-ZSM-5的骨架Si/Al比分别为37和39,二者同样表现出相近的骨架铝含量。Ga负载后,Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5的骨架Si/Al比分别为38和40,与未改性样品基本一致。

N_2物理吸/脱附等温线证实了H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5分子筛催化剂的微孔结构,均表现出典型的I型吸附特征(图4)。H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5分子筛样品具有相似的比表面积和平均孔径(表1),证明经Ga改性后的样品中没有因聚集大量的Ga_2O_3而堵塞孔道,与XRD和EDX结果一致。

2.2 催化剂性能评估

为探究H-ZSM-5分子筛及其Ga改性后催化剂的丙烷脱氢芳构化催化性能,在相同反应条件下,对H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T、Ga/H-ZSM-5分子筛催化剂进行活性评价,系统考察丙烷转化率及产物分布的差异。

对于未经Ga改性的两种分子筛,其活性与产物

表1 H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂的比表面积和孔结构信息

Table 1 Specific surface area and pore structure characteristics of H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T and Ga/H-ZSM-5 catalysts

样品	总比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$)	总孔体积/($cm^3\cdot g^{-1}$)	微孔总孔体积/($cm^3\cdot g^{-1}$)	吸附平均孔径/(nm)
H-ZSM-5-T	377.1	0.23	0.16	2.45
H-ZSM-5	344.2	0.19	0.15	2.21
Ga/H-ZSM-5-T	346.6	0.22	0.15	2.52
Ga/H-ZSM-5	335.7	0.23	0.14	2.73

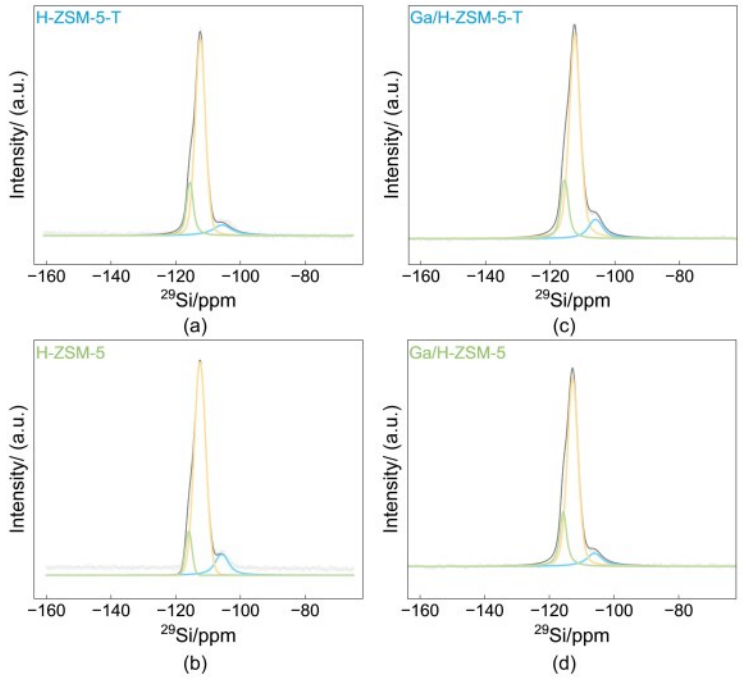

图3　(a)H-ZSM-5-T、(b)H-ZSM-5、(c)Ga/H-ZSM-5-T和(d)Ga/H-ZSM-5的催化剂的^{29}Si MAS核磁共振光谱

Fig.3　^{29}Si MAS NMR spectra of (a) H-ZSM-5-T、(b) H-ZSM-5、(c) Ga/H-ZSM-5-T and (d) Ga/H-ZSM-5

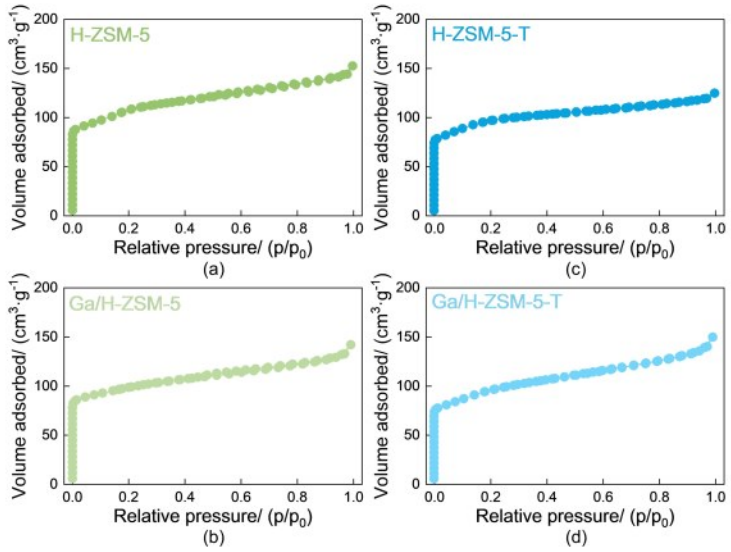

图4　(a)H-ZSM-5、(b)Ga/ H-ZSM-5、(c)H-ZSM-5-T和(d)Ga/H-ZSM-5-T催化剂的N_2吸/脱附等温线

Fig.4　N_2 adsorption/desorption isotherms of (a) H-ZSM-5、(b) Ga/ H-ZSM-5、(c) H-ZSM-5-T and (d) Ga/H-ZSM-5-T catalysts

分布表现出显著的差异(图5)。H-ZSM-5-T分子筛催化剂的丙烷转化率仅约29%,产物以低碳烯烃与甲烷副产物为主,选择性分别达到48.2%和26%,其它低碳烷烃副产物选择性为12.8%,同时生成极少量的C_{5+}馏分,目标芳烃产物的选择性仅为12.9%,表明H-ZSM-5-T分子筛的催化反应路径以丙烷脱氢、裂解为主。相比之下,H-ZSM-5分子筛催化剂展现出较优异的本征催化活性。丙烷转化率提升至47%,较H-ZSM-5-T分子筛提升近18%,产物分布也发生明显变化,低碳烯烃选择性降至28.5%,芳烃选择性显著提升至32.1%,甲烷与低碳烷烃选择性维持在约26%、13%的水平,这表明H-ZSM-5分子筛能够促进丙烷的转化以及烯烃中间体的低聚、环化及芳构化过程。在排除硅铝比影响的情况下,两种H-ZSM-5分子筛表现出明显不同的催化性能,表明其本征结构差异可有效调控丙烷转

化反应路径，H-ZSM-5分子筛能够有效促进丙烷脱氢芳构化进行，同时抑制低碳烯烃中间体的大量累积。

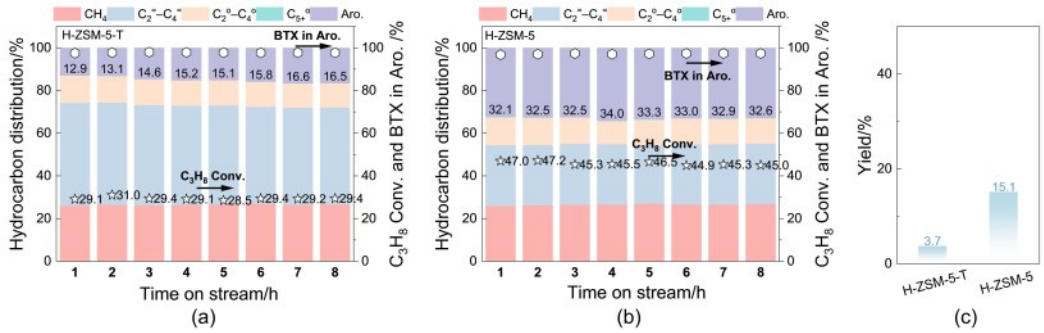

图5 (a)H-ZSM-5-T和(b)H-ZSM-5催化剂的丙烷转化率及产物选择性；(c)H-ZSM-5-T和H-ZSM-5催化剂的芳烃产率(反应条件：1 atm，550 ℃，催化剂质量 m= 0.5 g，WHSV= 1800 mL·g^{-1}·h^{-1}，N_2/C_3H_8 = 2)

Fig.5 Propane conversion and products selectivity of (a) H-ZSM-5-T and (b) H-ZSM-5 catalysts, (c) The yield of H-ZSM-5-T and H-ZSM-5 catalysts. (Reaction condition: 1 atm, 550 °C, m= 0.5 g, WHSV= 1800 mL·g^{-1}·h^{-1} and N_2/C_3H_8 =2)

Ga金属改性后，两种催化剂的丙烷脱氢芳构化性能均实现极大的提升，证明Ga活性位点的引入是优化丙烷脱氢芳构化催化性能的有效策略。如图6所示。与H-ZSM-5-T相比，Ga/H-ZSM-5-T的丙烷转化率大幅度提升至66.7%，催化活性显著提升，同时实现产物分布定向调控，甲烷、低碳烯烃、低碳烷烃选择性分别降低至10.8%、10.6%、5.7%，副反应得到明显抑制，目标芳烃产物选择性大幅度提升至73.8%。Ga/H-ZSM-5分子筛展现出最优的综合催化性能，丙烷转化率可达76.4%，甲烷、低碳烯烃、低碳烷烃选择性分别为10.9%、7.5%、7.1%，芳烃选择性为74.4%，达到了较高水平芳烃收率(56.8%)，实现了丙烷的高效活化与定向芳构化转化。经Ga改性后，两种分子筛催化剂的芳烃选择性均得到有效提升，使芳烃收率也得到大幅提升，说明引入Ga活性位点是实现丙烷定向芳构化、高效推动丙烷脱氢、烯烃低聚、环化芳构化串联反应的关键手段，能够有效抑制丙烷深度裂解生成甲烷、低碳烯烃中间体累积等副反应，大幅提升目标产物的选择性[12]。

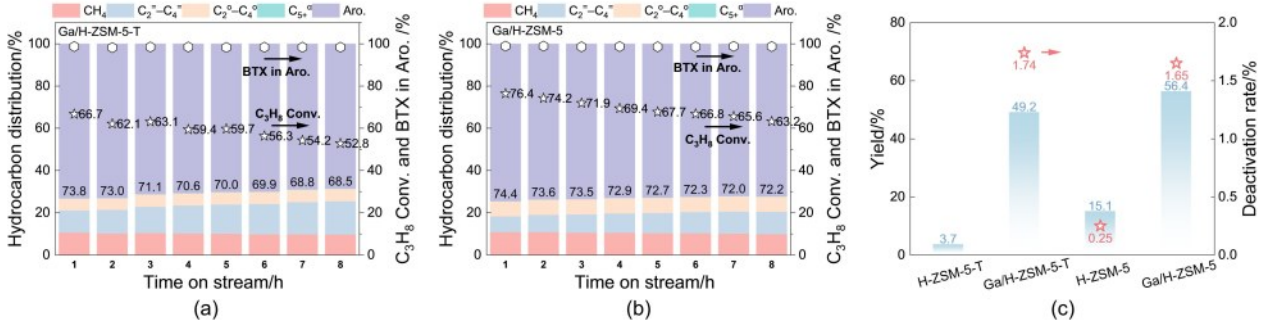

图6 (a)Ga/H-ZSM-5-T和(b)Ga/H-ZSM-5催化剂的丙烷转化率及产物选择性；(c)H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂的芳烃产率及失活速率(反应条件：1 atm，550 ℃，催化剂质量 m= 0.5 g，WHSV= 1800 mL·g^{-1}·h^{-1}，N_2/C_3H_8 = 2)

Fig.6 Propane conversion and products selectivity of (a) Ga/H-ZSM-5-T and (b) Ga/H-ZSM-5 catalysts, (c) Inactivation rate and yield at H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T and Ga/H-ZSM-5 catalysts. (Reaction condition: 1 atm, 550 °C, m= 0.5 g, WHSV= 1800 mL·g^{-1}·h^{-1} and N_2/C_3H_8 = 2)

在连续8 h反应过程中，Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂的反应活性均随反应时间延长而逐渐下降，但Ga/H-ZSM-5的活性衰减速率明显较低，表现出更优异的稳定性。结合热重分析(TG)结果可知(图7)，Ga/H-ZSM-5上的积碳生成量低于Ga/H-ZSM-5-T，表明其具有更强的抗积碳失活能力。较少的碳沉积有利于减轻活性位点覆盖和孔道堵塞，从而维持催化剂中活性中心的有效利用，

提高反应过程中的稳定性。因此，Ga/H-ZSM-5不仅表现出更高的芳构化活性，同时还具有更优异的催化稳定性。

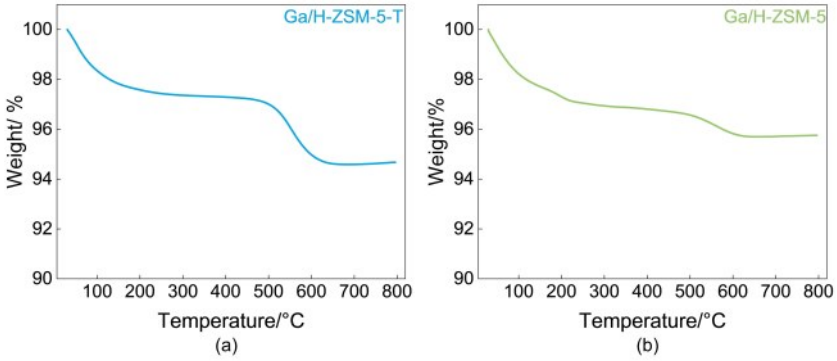

图7　(a)Ga/H-ZSM-5-T和(b)Ga/H-ZSM-5催化剂反应后的热重分析曲线

Fig.7　TG curves of spent (a) Ga/H-ZSM-5-T and (b) Ga/H-ZSM-5

2.3　本征分子筛的特性

分子筛的酸性强度、酸类型及酸分布是调控丙烷脱氢、烯烃低聚及芳构化串联反应的核心因素，直接决定催化剂的反应活性和产物分布。Al的配位环境及位置和Na含量共同调控的酸性特性，可直接作为影响其催化性能的关键描述符。其中，分子筛骨架Al的空间排列和局部环境强烈影响Brønsted酸位点的反应性能[28]。

采用氨程序升温脱附(NH_3-TPD)对未改性的两种材料的酸性质进行表征，由图8可知，H-ZSM-5-T和H-ZSM-5催化剂均出现了明显的NH_3脱附峰，包括对应弱酸位点的低温峰(< 350 °C)和对应强酸位点的高温峰(> 350 °C)。H-ZSM-5-T和H-ZSM-5分别在112和414 °C、119和399 °C处出现两个明显的脱附峰，分别对应弱酸位点和强酸位点。与H-ZSM-5-T相比，H-ZSM-5的低温脱附峰向高温方向偏移，而高温脱附峰向低温方向偏移，表明其弱酸位与强酸位点的酸强度分布发生变化，酸性分布趋向于集中且更加连续的梯度分布特征。

为进一步揭示H-ZSM-5-T、H-ZSM-5分子筛催化性能差异的酸性本质，通过吡啶吸附傅里叶变换红外光谱(Py-FTIR)对分子筛中酸性位点的类型和浓度进行了表征(图9)。在1455、1490和1545 cm^{-1}处分别检测到三个特征峰，对应Lewis酸位点、Lewis与Brønsted酸共同作用位点以及Brønsted酸位点[20]。Lewis酸位点通常来自框架外Al物种，而Brønsted酸位点则与分子筛骨架中四面体配位Al形成的桥羟基(Si-OH-Al)密切相关[29, 30]。相关峰拟合结果汇总于表2，经150 °C脱附后，H-ZSM-5的

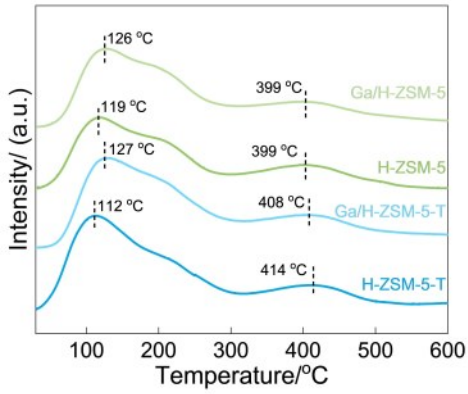

图8　H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂的氨气程序升温脱附数据图

Fig.8　NH_3-TPD plots of H-ZSM-5-T、H-ZSM-5、Ga/H-ZSM-5-T and Ga/H-ZSM-5

Brønsted酸浓度和Lewis酸浓度分别为0.455 mmol·g^{-1}和0.139 mmol·g^{-1}，而H-ZSM-5-T分别为0.281 mmol·g^{-1}和0.100 mmol·g^{-1}。相比之下，H-ZSM-5表现出更高的总Brønsted酸浓度。经500 °C脱附后，H-ZSM-5的Brønsted酸浓度和Lewis酸浓度分别为0.329 mmol·g^{-1}和0.108 mmol·g^{-1}，均高于H-ZSM-5-T。进一步计算发现，H-ZSM-5在500 °C下保留的Brønsted酸浓度更高，说明H-ZSM-5具有更多稳定的强Brønsted酸位点，这可能与H-ZSM-5-T中残余的Na有关。该结果与NH_3-TPD表征结果相一致，共同表明H-ZSM-5具有更高的酸量和更强的酸性特征。结合催化剂的性能结果可知，Brønsted酸位点在丙烷芳构化反应中发挥重要作用。较高浓度且稳定的Brønsted酸位点能够促进烯烃中间体的低聚、环化及芳构化等连续反应过程，提高芳烃生成效率及产物选择性。因此，H-ZSM-5所具有的更丰

富且酸强度更高的Brønsted酸位点，是其表现出更高丙烷转化率与芳烃选择性的重要原因之一。

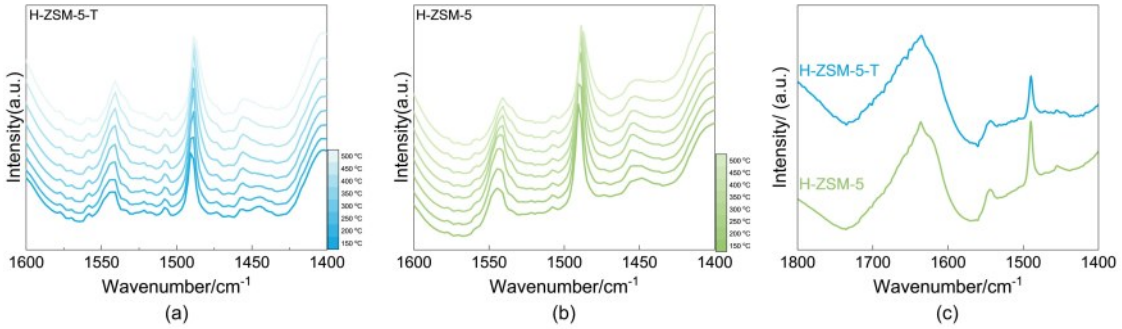

图9 (a)H-ZSM-5-T和(b)H-ZSM-5催化剂在温度150到500 ℃下的Py-IR谱图；(c)H-ZSM-5-T和H-ZSM-5催化剂在温度150 ℃下的DTBPy-IR谱图

Fig.9 Py-IR spectra of (a) H-ZSM-5-T and (b) H-ZSM-5 catalysts at temperatures ranging from 150 to 500 ℃; (c) DTBPy-IR spectra of the H-ZSM-5-T and H-ZSM-5 catalysts

表2 H-ZSM-5-T和H-ZSM-5催化剂的酸性质

Table 2 Acidic Properties of H-ZSM-5-T and H-ZSM-5 Catalysts

Sample		Acid site type amount (mmol·g^{-1}) measured by Py-IR			
		Brønsted acid	Lewis acid	Total	Brønsted/ Lewis
150 ℃	H-ZSM-5-T	0.281	0.100	0.381	2.8
	H-ZSM-5	0.455	0.139	0.594	3.3
500 ℃	H-ZSM-5-T	0.261	0.084	0.345	3.1
	H-ZSM-5	0.329	0.108	0.437	3.0

为进一步区分分子筛内、外表面酸性对催化性能的贡献，采用2,6-二叔丁基吡啶红外光谱(DTBPy-IR)对H-ZSM-5-T、H-ZSM-5的外表面酸位点进行表征。由于2,6-二叔丁基吡啶分子动力学直径较大，难以进入分子筛孔道，因此仅能够与分子筛外表面酸位点发生作用[31]。测试结果如图9所示，表明H-ZSM-5-T与H-ZSM-5分子筛的DTBPy-IR吸附特征峰强度及分布基本一致，表明两者外表面酸位点数量差异较小。结合上述Py-FTIR和NH_3-TPD结果可知，两种分子筛催化性能的差异并非来源于外表面酸性，而是主要与孔道内部酸位点的数量、强度及空间分布有关。

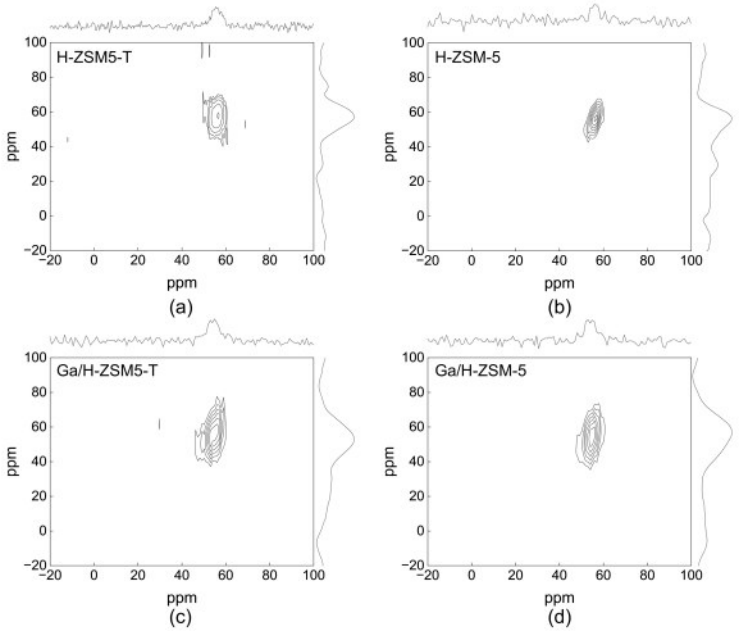

图10 (a)H-ZSM-5-T、(b)H-ZSM-5、(c)Ga/H-ZSM-5-T和(d)Ga/H-ZSM-5的2D ^{27}Al MQ MAS NMR谱图

Fig.10 2D ^{27}Al MQ MAS NMR spectra of (a) H-ZSM-5-T、(b) H-ZSM-5、(c) Ga/H-ZSM-5-T and (d) Ga/H-ZSM-5

鉴于H-ZSM-5-T与H-ZSM-5分子筛具有相近的Al元素含量，结合NH_3-TPD、Py-IR与DTBPy-IR的表征结果，二者的酸性差异可能受到Na含量和骨架Al的共同影响。其中残余的Na可能通过中和部分酸位点降低酸位点浓度，而骨架Al的空间分布可能进一步调控酸位点的局部微环境。已有研究表明，Al^{3+}在H-ZSM-5分子筛孔隙结构（直通道、正弦通道或其交汇处）中的具体位置会形成不同的局域微环境，从而影响酸位点的强度、可及性以及反应中间体的转化行为，进而对催化性能产生影响[32-34]。

为进一步探究Al^{3+}的配位环境和空间分布，对样品进行了高分辨二维^{27}Al MQ MAS NMR表征（图10），在H-ZSM-5-T与H-ZSM-5分子筛样品中均在约55 ppm附近观察到一个明显的信号，对应于MFI分子筛骨架中的四配位框架Al，说明两种分子筛中的Al主要以骨架四配位形式存在。在此基础上，进一步对样品进行了^{27}Al魔角旋转核磁共振（^{27}Al MAS NMR，图11）表征[14, 32-34]。在H-ZSM-5-T与H-ZSM-5分子筛样品中均观察到了两个峰，分别位于约0 ppm和55 ppm处。前者可归因于框架外的Al^{3+}，而后者则源于框架内四面体配位的Al^{3+}[14, 35]。55 ppm处的峰值强度表明，在所有合成的分子筛中，四面体配位的Al占主导地位。此外，在约55 ppm处的^{27}Al核磁共振峰可以分解为五个峰，分别位于约52、53、54、56和58 ppm处。通常，约54 ppm处的峰对应于位于直线和正弦通道交叉处的骨架Al物种，约56 ppm处的峰则归因于位于直线或正弦通道中的骨架Al物种[36]。H-ZSM-5分子筛的S_{54}/S_{56}峰面积（S_{54}/S_{56} = 0.71）比H-ZSM-5-T（S_{54}/S_{56} = 0.61）更高，表明H-ZSM-5分子筛在通道交叉处的骨架Al^{3+}比例更高。由于孔道交叉处具有更大的空间结构，与该位置骨架Al^{3+}相关联的Brønsted酸位点更利于反应物吸附及芳构化中间体的生成与转化，从而促进芳烃产物的形成[37]。相比之下，H-ZSM-5-T分子筛中的骨架Al^{3+}则更多分布于直通道或正弦通道内，其空间结构小，不利于芳构化产物形成。该结果与Py-IR表征中H-ZSM-5分子筛具有更高Brønsted酸含量和更强酸特征的结果相一致，表明H-ZSM-5中的骨架Al^{3+}空间分布提高了孔道内部有效酸位点的利用效率，是其表现出更高丙烷转化率和芳烃选择性的重要结构基础。

2.4 Ga改性分子筛的特性

在明确分子筛本征结构与酸性差异的基础上，

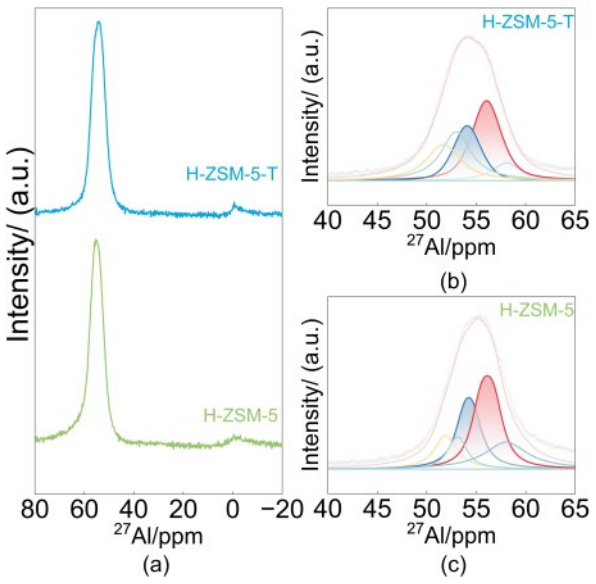

图11 （a）H-ZSM-5-T和H-ZSM-5催化剂的^{27}Al MAS核磁共振光谱，（b）和（c）分别为H-ZSM-5-T和H-ZSM-5催化剂在40至65 ppm范围的^{27}Al MAS核磁共振光谱

Fig.11 (a) ^{27}Al MAS NMR spectra of H-ZSM-5-T and H-ZSM-5 catalysts, ^{27}Al MAS NMR spectra deconvolved results of (b) H-ZSM-5-T and (c) H-ZSM-5 catalysts in the chemical shift range of 40 to 65 ppm.

进一步通过NH_3-TPD表征考察Ga金属改性对两种分子筛酸强度分布的调控作用，以探究本征分子筛微环境对Ga改性后酸性重构行为的影响。

通过NH_3-TPD分析了Ga改性后催化剂酸性的变化，结果如图8所示，与对应的H-ZSM-5-T和H-ZSM-5分子筛相比，Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5的脱附峰均发生不同程度的偏移，且脱附峰面积也发生明显变化。Ga改性前，H-ZSM-5-T和H-ZSM-5的低温脱附峰分别在112和119°C，高温脱附峰分别位于414和399 °C。Ga引入后，Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5的低温脱附峰分别位于127 °C和126 °C，高温脱附峰位于408 °C和399 °C附近。同时，Ga引入后分子筛的低温脱附峰面积略有提升，高温脱附峰面积有所降低。这表明Ga引入后催化剂酸位点的分布发生了改变。

已有研究表明，Ga金属负载于H-ZSM-5分子筛上后可以与分子筛酸中心发生相互作用，从而改变催化剂的酸强度分布，适度增强的弱酸位点有利于烯烃中间体的低聚、环化及芳构化反应，适度减少强酸则能抑制过度裂解及积碳等副反应[38, 39]。因此，Ga改性引起的酸性重构有助于优化催化剂的酸催化功能，提高芳构化反应的选择性和稳定性[11, 40]。

结合前述H-ZSM-5与H-ZSM-5-T分子筛的Py-IR、DTBPy-IR及^{27}Al MAS NMR结果可以推测，由于H-ZSM-5与H-ZSM-5-T内部骨架Al物种分布及酸性环境存在差异，Ga物种在两种载体上与酸位点的相互作用方式有所不同，从而表现出不同程度的酸性调控效应，并最终影响催化剂的芳构化性能。

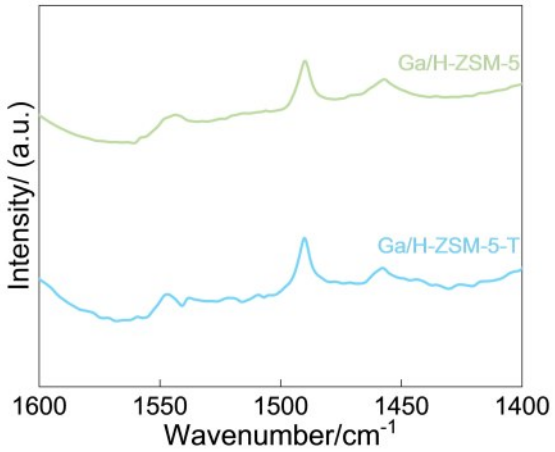

图12 Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂在温度150 °C下的Py-IR谱图

Fig.12 Py-IR spectra of Ga/H-ZSM-5-T and Ga/H-ZSM-5 catalysts at temperatures ranging from 150 °C

表3 Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂的酸性质

Table 3 Acidic Properties of Ga/H-ZSM-5-T and Ga/H-ZSM-5 Catalysts

Sample	Acid site type amount (mmol·g^{-1}) measured by Py-IR			
	Brønsted acid	Lewis acid	Total	Brønsted/ Lewis
Ga/H-ZSM-5-T	0.179	0.132	0.311	1.4
Ga/H-ZSM-5	0.187	0.143	0.330	1.3

通过Py-IR进一步考察了Ga改性前后催化剂酸性位点类型及浓度的变化（图12和表3），引入Ga金属后，两种分子筛的酸性结构均发生明显变化。与H-ZSM-5-T和H-ZSM-5相比，Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5的Brønsted酸浓度均有所降低，而Lewis酸浓度有所增加。该结果与NH_3-TPD分析结果对应，表明Ga与分子筛骨架中酸位点发生了相互作用，导致部分Brønsted酸位点被消耗，同时形成新的与Ga金属相关Lewis酸中心，说明Ga改性能够有效调控催化剂的酸量和酸种类。与Ga/H-ZSM-5-T相比，Ga/H-ZSM-5表现出更高的Lewis酸浓度增幅，表明H-ZSM-5分子筛更利于Ga与骨架酸位点的相互作用以及相关金属-酸中心的形成。在Ga改性的分子筛体系中，Ga物种主要负责烷烃脱氢生成烯烃中间体，而Brønsted酸位点则促进烯烃的低聚、环化及芳构化反应，二者之间的协同作用是实现高效芳构化的关键[40-43]。因此适当降低Brønsted酸浓度并提高Ga金属相关Lewis酸中心的比例，不仅有助于抑制过强Brønsted酸引发的深度裂解反应，同时能够增强脱氢功能与酸位点之间的协同效果[44]。

为进一步区分两种Ga改性催化剂的本征催化活性，对Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5丙烷脱氢芳构化反应初始转化频率（TOF）进行测试（图13）。结果表明，Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂的初始TOF分别为4.3 h^{-1}和5.8 h^{-1}，Ga/H-ZSM-5表现出更高的本征催化活性。结合催化性能、Py-IR、DTBPy-IR及NMR等表征结果，骨架Al在孔道内的局域分布环境是造成Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化活性差异的重要结构因素之一。尽管母体分子筛的Na含量及有效酸位点密度存在差异，但Ga改性后两种催化剂的Brønsted酸浓度已较为接近，而骨架Al落位差异仍然存在。因此，交叉孔道处较高比例的骨架Al所形成的局部空间环境可能使Ga/H-ZSM-5中具有更高的Lewis酸浓度和更有效的金属-酸中心协同作用，有利于促进丙烷初始活化以及后续烯烃中间体的低聚、环化和芳构化过程，提高催化剂的本征反应速率。

结合Py-IR结果可知，Ga改性会与分子筛Brønsted酸位点发生相互作用，为探明Ga浸渍改性是否改变两种载体的骨架Al配位状态与落位分布，对样品进行了高分辨二维^{27}Al MQ MAS NMR表征（图10），在Ga/H-ZSM-5-T与Ga/H-ZSM-5分子筛样品中均在约55 ppm附近观察到一个明显的信号，对应于MFI分子筛骨架中的四配位框架Al，说明两种分子筛中的Al主要以骨架四配位形式存在。在此基础上，对样品进行了^{27}Al魔角旋转核磁共振（^{27}Al MAS NMR，图14）表征。Ga/H-ZSM-5-T与Ga/H-ZSM-5分子筛样品均在约0 ppm和55 ppm处出现特征峰，分别对应于框架外的Al^{3+}和框架内四面体配位的Al^{3+}[14, 35]。与H-ZSM-5-T和H-ZSM-5分子筛保持基本一致。在约55 ppm处的^{27}Al核磁共振峰可以分解为五个峰，分别位于约52、53、54、56和58 ppm处[36]。Ga/H-ZSM-5分子筛的S_{54}/S_{56}峰面积比更高（S_{54}/S_{56} = 0.72），说明Ga改性后Ga/H-ZSM-5仍保留更多分布于孔道交叉处的骨架Al位点，Ga改性仅小幅改变两种分子筛的骨架Al落位比例。

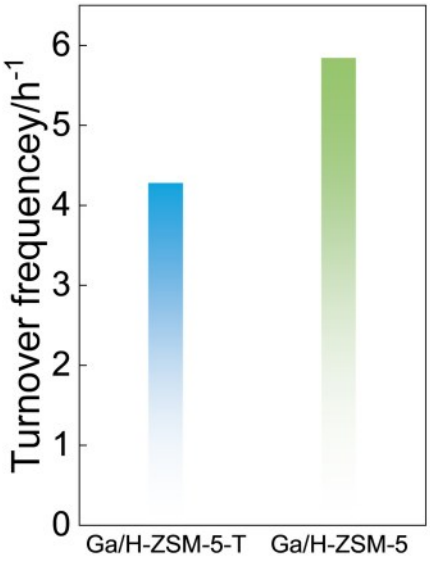

图13 Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂在酸位点上的TOF（反应条件：1 atm，550 ℃，WHSV= 45000 mL·g^{-1}·h^{-1}，N_2/C_3H_8 = 2）

Fig.13 TOF value of Ga/H-ZSM-5-T and Ga/H-ZSM-5 catalysts at acidic sites (Reaction condition: 1 atm, 550 °C, WHSV= 45000 mL·g^{-1}·h^{-1} and N_2/C_3H_8 = 2)

为阐明不同本征分子筛对Ga活性位点存在形式、价态分布及金属-酸位点相互作用的调控机制，对反应后的Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂进行X光电子能谱（XPS）分析。通过比较Ga和Al物种的结合能与相对峰面积变化，探究分子筛骨架结构对Ga活性位点形成与稳定的影响。如图15所示，在Al 2p谱图中，Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂均出现位于74.9 eV和75.6 eV附近的特征峰，分别对应非骨架Al^{3+}和骨架Al^{3+}[45, 46]。峰面积拟合结果显示，Ga/H-ZSM-5-T骨架Al^{3+}峰面积占比约39.2%，而Ga/H-ZSM-5中骨架Al^{3+}占比提高至45.7%，表明H-ZSM-5分子筛中Al物种具有更适宜的局部配位环境，更有利于形成有效酸催化中心。

Ga $2p_{3/2}$谱图显示，Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂均存在两个Ga物种的特征峰。其中，Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5分别位于约1120.5 eV和1120.0 eV附近的特征峰归属于高度分散的水合$Ga(OH)_x$物种，而位于1119.3 eV和1118.8 eV附近的特征峰归属于Ga_2O_3[47, 48]。尽管XPS证实了Ga_2O_3物种的存在，但其在XRD图谱中未出现明显衍射峰，这可能是由于Ga_2O_3含量较低、晶粒尺寸较小或以高度分散状态存在于分子筛表面及孔道中，因而难以被XRD检测到。峰面积拟合结果表明，Ga/H-ZSM-5中阳离子物种占比更高，而Ga_2O_3占比更少。

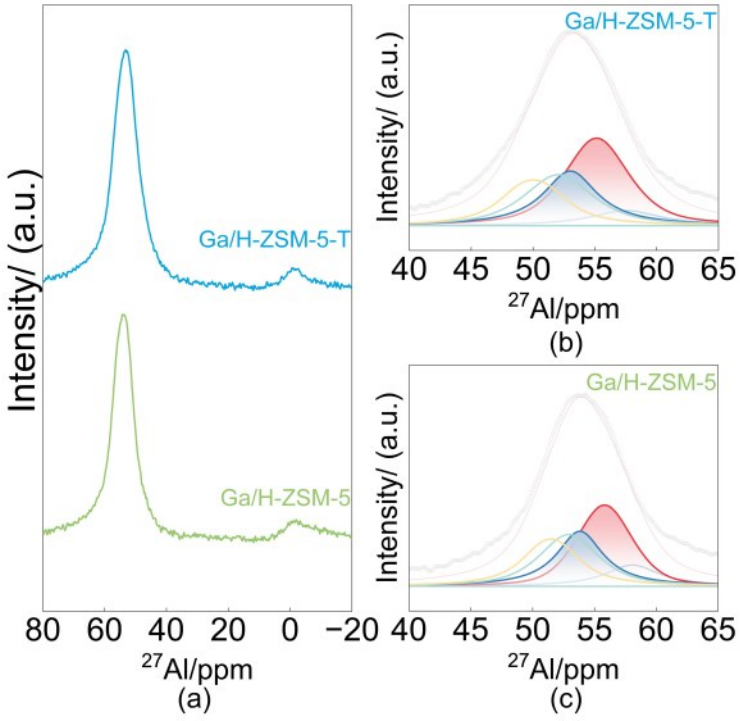

图14 （a）Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂的^{27}Al MAS核磁共振光谱，（b）和（c）分别为Ga/H-ZSM-5-T和Ga/H-ZSM-5催化剂在40至65 ppm范围的^{27}Al MAS核磁共振光谱

Fig.14 (a) ^{27}Al MAS NMR spectra of Ga/H-ZSM-5-T and Ga/H-ZSM-5 catalysts, ^{27}Al MAS NMR spectra deconvolved results of (b) Ga/H-ZSM-5-T and (c) Ga/H-ZSM-5 catalysts in the chemical shift range of 40 to 65 ppm.

这表明H-ZSM-5更利于Ga以高度分散的阳离子形式存在。不仅如此，相比于Ga/H-ZSM-5-T，Ga/H-ZSM-5中Ga物种的结合能均向低结合能方向偏移，表明Ga物种周围电子环境发生了明显变化。通常情况下，结合能降低意味着Ga中心电子云密度增加，即Ga与分子筛之间存在更强的相互作用[47, 49]。结合前述^{27}Al MAS NMR结果推测，H-ZSM-5中更多分布于孔道交叉口附近的骨架Al^{3+}能够为Ga提供更稳定的作用位点（图16），增强Ga与分子筛骨架酸位点的电子耦合作用，从而促进Ga物种向更高分散的$Ga(OH)_x$转化[50, 51]。与Ga_2O_3相比，高度分散的$Ga(OH)_x$物种具有更适宜的电子结构，其未饱和的配位环境能够有效地活化C-H键，降低丙烷初步脱氢的反应能垒[52, 53]。与此同时，Ga物种与邻近Brønsted酸位点形成金属-酸位点协同中心，能够进一步促进烯烃中间体的低聚、环化及芳构化反应，实现高效的脱氢芳构化串联转化。

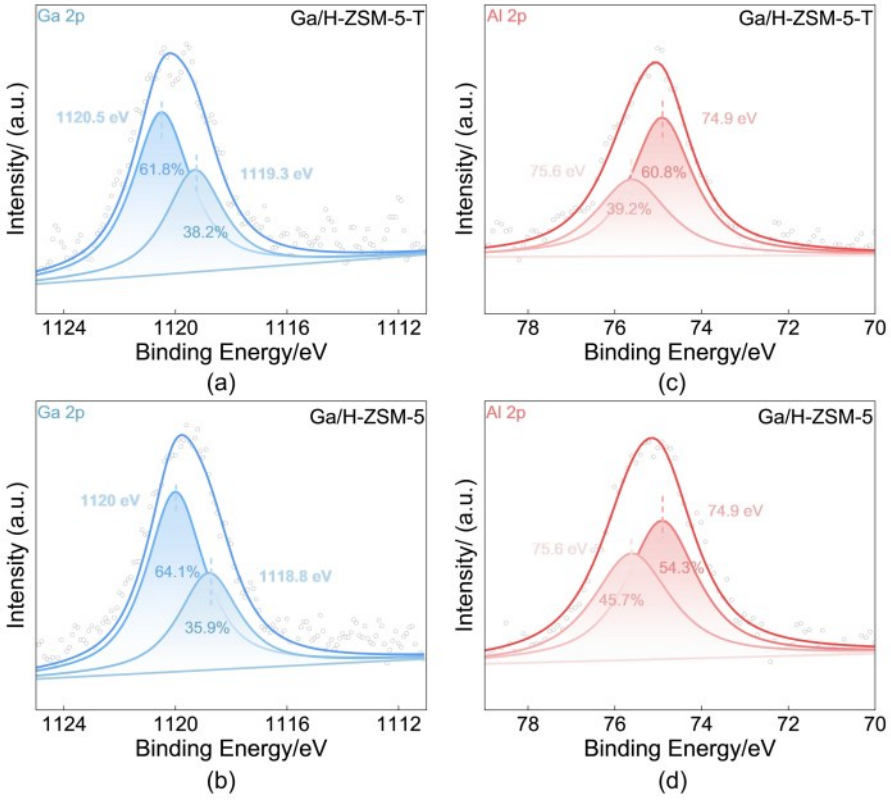

图15 （a）Ga/H-ZSM-5-T和（b）Ga/H-ZSM-5的Ga 2p XPS光谱；（c）Ga/H-ZSM-5-T和（d）Ga/H-ZSM-5的Al 2p XPS光谱

Fig.15 Ga 2p XPS spectra of (a) Ga/H-ZSM-5-T and (b) Ga/H-ZSM-5, Al 2p XPS spectra of (c) Ga/H-ZSM-5-T and (d) Ga/H-ZSM-5

本工作初步探究了分子筛骨架Al空间分布对Ga/H-ZSM-5分子筛催化剂在丙烷脱氢芳构化反应中的影响，结合表征结果发现，不同Al落位能够影响酸位点的数量、强度及空间分布，而且可能进一步影响Ga物种的状态和电子结构，从而改变Ga物种活性中心与酸位点之间的协同作用[6]。Ga物种的电子状态不仅取决于其自身存在形式，还与骨架Al环境密切相关，而这种金属-酸相互作用对烷烃脱氢活性、芳构化路径及催化剂稳定性具有重要影响[54]。因此，本研究为理解分子筛骨架结构及其对Ga活性中心的调控作用提供了初步认识，分子筛中Na含量、酸位点密度与骨架Al空间分布之间可能存在一定关联，其对催化性能的相对贡献仍需进一步验证，未来仍需结合更科学、高端的原位表征手段深入研究骨架Al空间分布、Na含量及酸性质演变与Ga活性物种形成之间的内在关联，并通过调控分子筛晶化条件、铝源性质及合成后处理过程，实现骨架Al空间分布的定向调控，从而为高效脱氢芳构化催化剂的理性设计提供更加可靠的理论依据。

3 结 论

本文以骨架Al落位不同的H-ZSM-5分子筛为

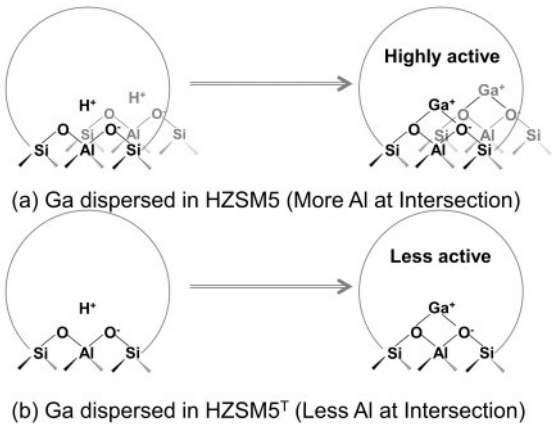

图16 Ga与H-ZSM-5中酸位点相互作用的示意图

Fig.16 Schematic diagram of the interaction between Ga and the acidic sites in H-ZSM-5

研究对象，通过NH_3-TPD、Py-IR、NMR等表征，探究了Al落位对分子筛本征酸性、Ga活性物种与酸位点协同作用及丙烷脱氢芳构化催化性能的影响。结果表明，两种H-ZSM-5分子筛具有相近的Si/Al，但骨架Al空间分布和Na含量存在差异，二者协同调控分子筛的酸性特征。孔道交叉处具有较高比例的Al可构筑更适宜的酸性微环境，有利于高效推动丙烷活化、烯烃低聚、环化及芳构化反应进行。同时，Na含量差异也可能通过调控有效酸位点密度对催化性能产生一定影响。经Ga改性后，骨架Al形成的局部酸性微环境差异可进一步调控Ga与酸位点的相互作用，这种优异的协同作用使Ga/H-ZSM-5实现更高的丙烷转化率(76.4%)与芳烃收率(56.8%)，同时有效抑制积碳生成，显著提升催化稳定性。综上，Na含量与骨架Al空间分布共同参与调控H-ZSM-5催化剂的酸性结构及丙烷脱氢芳构化性能，其中骨架Al空间分布是影响局部酸性微环境、Ga物种状态及金属-酸协同作用的重要结构因素之一。本研究为深入理解H-ZSM-5分子筛催化剂的构效关系提供新视角，也为高效低碳烷烃芳构化催化剂的定向设计与性能优化提供理论依据。

参考文献

[1] Wang C F, Zhang L, Huang X, et al. Maximizing sinusoidal channels of HZSM-5 for high shape-selectivity to p-xylene[J]. Nature Communications, 2019, **10**: 4348.

[2] Kosinov N, Hensen E J M. Reactivity, selectivity, and stability of zeolite-based catalysts for methane dehydroaromatization[J]. Advanced Materials, 2020, **32**(44): 2002565.

[3] Wang Y, Tan L, Tan M H, et al. Rationally designing bifunctional catalysts as an efficient strategy to boost CO_2 hydrogenation producing value-added aromatics[J]. ACS Catalysis, 2019, **9**(2): 895-901.

[4] Wang W H, Zeng C Y, Tsubaki N. Recent advancements and perspectives of the CO_2 hydrogenation reaction[J]. Green Carbon, 2023, **1**(2): 133-145.

[5] Wang C, Zhao X L, Hu M, et al. Unraveling hydrocarbon pool boosted propane aromatization on gallium/ZSM-5 zeolite by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, **60**(44): 23630-23634.

[6] Bhan A, Nicholas Delgass W. Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts[J]. Catalysis Reviews, 2008, **50**(1): 19-151.

[7] Song Y G, Hu Z P, Feng H H, et al. The dynamic catalysis of Ga/ZSM-5 catalysts for propane-CO_2 coupling conversion to aromatics and syngas[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, **97**: 513-519.

[8] Zhang Y W, Zhou Y M, Huang L, et al. Structure and catalytic properties of the Zn-modified ZSM-5 supported platinum catalyst for propane dehydrogenation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **270**: 352-361.

[9] Almutairi S M T, Mezari B, Magusin P C M M, et al. Structure and reactivity of Zn-modified ZSM-5 zeolites: the importance of clustered cationic Zn complexes[J]. ACS Catalysis, 2012, **2**(1): 71-83.

[10] Long L L, Lang W Z, Liu X, et al. Improved catalytic stability of PtSnIn/xCa – Al catalysts for propane dehydrogenation to propylene[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **257**: 209-217.

[11] Su X F, Wang G L, Bai X F, et al. Synthesis of nanosized HZSM-5 zeolites isomorphously substituted by gallium and their catalytic performance in the aromatization[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **293**: 365-375.

[12] Shi D Z, Chen Y Y, Chen X, et al. Single $[Ga(OH)]^{2+}$ species supported on mesoporous hollow-structured H-ZSM-5: a highly efficient light alkanes aromatization catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2025, **72**: 359-375.

[13] Fang Y J, Su X F, Bai X F, et al. Aromatization over nanosized Ga-containing ZSM-5 zeolites prepared by different methods: Effect of acidity of active Ga species on the catalytic performance [J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, **26**(4): 768-775.

[14] Li J W, Ma H F, Chen Y, et al. Conversion of methanol to propylene over hierarchical HZSM-5: the effect of Al spatial distribution[J]. Chemical Communications, 2018, **54**(47): 6032-6035.

[15] Zhang Q, Gao S Q, Yu J H. Metal sites in zeolites: synthesis, characterization, and catalysis[J]. Chemical Reviews, 2023, **123**(9): 6039-6106.

[16] Guan Y J, Xicola Escriche A, He L, et al. Framework Al location engineering in MFI zeolites for tandem catalytic conversion of CO_2 and toluene to para-xylene[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2026, **14**(13): 6560-6570.

[17] Dedecek J, Balgová V, Pashkova V, et al. Synthesis of ZSM-5 zeolites with defined distribution of Al atoms in the framework and multinuclear MAS NMR analysis of the control of Al distribution [J]. Chemistry of Materials, 2012, **24**(16): 3231-3239.

[18] Li G C, Foo C, Fan R, et al. Atomic locations and adsorbate interactions of Al single and pair sites in H-ZSM-5 zeolite[J]. Science, 2025, **387**(6732): 388-393.

[19] Chen K Z, Gan Z H, Horstmeier S, et al. Distribution of aluminum

species in zeolite catalysts: ^{27}Al NMR of framework, partially-coordinated framework, and non-framework moieties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, **143**(17): 6669-6680.

[20] Wang S, Wang P F, Qin Z F, et al. Relation of catalytic performance to the aluminum siting of acidic zeolites in the conversion of methanol to olefins, viewed *via* a comparison between ZSM-5 and ZSM-11[J]. ACS Catalysis, 2018, **8**(6): 5485-5505.

[21] Liu H, Wang H, Xing A H, et al. Effect of Al distribution in MFI framework channels on the catalytic performance of ethane and ethylene aromatization[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, **123**(25): 15637-15647.

[22] Farsad A, Lawson S, Rezaei F, et al. Oxidative dehydrogenation of propane over 3D printed mixed metal oxides/H-ZSM-5 monolithic catalysts using CO_2 as an oxidant[J]. Catalysis Today, 2021, **374**: 173-184.

[23] Caiola A, Robinson B, Brown S, et al. Oxidative ethane dehydrogenation under thermal *vs*. microwave heating over Ga/ZSM-5 and GaPt/ZSM-5[J]. Catalysis Communications, 2023, **176**: 106631.

[24] Zhou Y W, Thirumalai H, Smith S K, et al. Ethylene dehydroaromatization over Ga-ZSM-5 catalysts: nature and role of gallium speciation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, **59**(44): 19592-19601.

[25] Nowak I, Quartararo J, Derouane E G, et al. Effect of H_2 - O_2 pre-treatments on the state of gallium in Ga/H-ZSM-5 propane aromatisation catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, **251**(1): 107-120.

[26] Emeis C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1993, **141**(2): 347-354.

[27] Todorova T, Shestakova P, Petrova T, et al. Fluoride etching of AlZSM-5 and GaZSM-5 zeolites[J]. Journal of Materials Science, 2020, **55**(28): 13799-13814.

[28] Li G N, Pidko E A. The nature and catalytic function of cation sites in zeolites: a computational perspective[J]. ChemCatChem, 2019, **11**(1): 134-156.

[29] Xin S H, Wang Q, Xu J, et al. The acidic nature of "NMR-invisible" tri-coordinated framework aluminum species in zeolites [J]. Chemical Science, 2019, **10**(43): 10159-10169.

[30] Niu X J, Gao J, Miao Q, et al. Influence of preparation method on the performance of Zn-containing HZSM-5 catalysts in methanol-to-aromatics[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, **197**: 252-261.

[31] Wang Y, Gao W Z, Kazumi S, et al. Direct and oriented conversion of CO_2 into value-added aromatics[J]. Chemistry - A European Journal, 2019, **25**(20): 5149-5153.

[32] Liang T Y, Chen J L, Qin Z F, et al. Conversion of methanol to olefins over H-ZSM-5 zeolite: reaction pathway is related to the framework aluminum siting[J]. ACS Catalysis, 2016, **6**(11): 7311-7325.

[33] Yokoi T, Mochizuki H, Namba S, et al. Control of the Al distribution in the framework of ZSM-5 zeolite and its evaluation by solid-state NMR technique and catalytic properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, **119**(27): 15303-15315.

[34] Xu J, Wang Q, Deng F. Metal active sites and their catalytic functions in zeolites: insights from solid-state NMR spectroscopy [J]. Accounts of Chemical Research, 2019, **52**(8): 2179-2189.

[35] Wang S, Zhang L, Li S Y, et al. Tuning the siting of aluminum in ZSM-11 zeolite and regulating its catalytic performance in the conversion of methanol to olefins[J]. Journal of Catalysis, 2019, **377**: 81-97.

[36] Sklenak S, Dedecek J, Li C B, et al. Aluminum siting in silicon-rich zeolite frameworks: a combined high-resolution ^{27}Al NMR spectroscopy and quantum mechanics/molecular mechanics study of ZSM-5[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2007, **46**(38): 7286-7289.

[37] Smit B, Maesen T L M. Towards a molecular understanding of shape selectivity[J]. Nature, 2008, **451**(7179): 671-678.

[38] Gao P, Wang Q, Xu J, et al. Brønsted/Lewis acid synergy in methanol-to-aromatics conversion on Ga-modified ZSM-5 zeolites, as studied by solid-state NMR spectroscopy[J]. ACS Catalysis, 2018, **8**(1): 69-74.

[39] Zhang J H, Lai D G, Chen Z H, et al. CO_2-assisted catalytic pyrolysis of polyolefins to aromatics over mesoporous HZSM-5 and Ga/ZSM-5 catalysts[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, **12**(35): 13137-13148.

[40] Xiao H, Zhang J F, Wang P, et al. Mechanistic insight to acidity effects of Ga/HZSM-5 on its activity for propane aromatization[J]. RSC Advances, 2015, **5**(112): 92222-92233.

[41] Guo D R, Zhu M H, Yang Z X, et al. Insights into catalytic cracking of *n*-heptane over Ga-doped hierarchical ZSM-5[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, **63**(25): 10965-10980.

[42] Wang Y X, Caiola A, Robinson B, et al. Hierarchical galloaluminosilicate MFI catalysts for ethane nonoxidative dehydroaromatization[J]. Energy & Fuels, 2020, **34**(3): 3100-3109.

[43] Xu B, Tan M H, Wu X M, et al. Effects of silylation on Ga/HZSM-5 for improved propane dehydroaromatization[J]. Fuel, 2021, **283**: 118889.

[44] Shim H, Pyo S, Kumar A, et al. Improvement in the production of aromatics from pyrolysis of plastic waste over Ga-modified ZSM-5 catalyst under C1-gas environment[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2025, **73**: 368-383.

[45] Xu W Y, Si H T, Mo L B, et al. Preparation of $KAlCl_4$/ZSM-5@ γ-Al_2O_3 hollow core-shell catalyst and its study on the disproportionation of methylchlorosilanes[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2024, **332**: 124561.

[46] Varimalla S, Manda K, Boggala S, et al. Effect of method of preparation of Ni and/or Cu supported on ZSM-5 catalysts for the aqueous phase hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone [J]. Catalysis Today, 2024, **441**: 114916.

[47] Lee H M, Lee B J, Kim S Y, et al. Deactivation resistance effect of alkane co-feeding on methane dehydroaromatization and active GaO^+ species in Ga/HZSM-5 for BTX production[J]. Fuel, 2022, **325**: 124939.

[48] Sun G D, Zhao Z J, Li L L, et al. Metastable gallium hydride mediates propane dehydrogenation on H_2 co-feeding[J]. Nature Chemistry, 2024, **16**(4): 575-583.

[49] Qian K Z, Tian W M, Yan S W, et al. Aromatization of HDPE and PP over Ga-promoted zeolite: Effects of pretreatment and zeolite type[J]. Fuel, 2024, **357**: 129781.

[50] Kim W G, So J, Choi S W, et al. Hierarchical Ga-MFI catalysts for propane dehydrogenation[J]. Chemistry of Materials, 2017, **29**(17): 7213-7222.

[51] Xu B, Tan M H, Wu X M, et al. Propane aromatization tuned by tailoring Cr modified Ga/ZSM-5 catalysts[J]. ChemCatChem, 2021, **13**(16): 3601-3610.

[52] Yang L Y, Yang Y T, Yang M, et al. Carbon dioxide as a hydrogen-transport Modulator-Disrupting surface hydrogen accumulation during propane aromatization[J]. ACS Catalysis, 2025, **15**(19): 16771-16781.

[53] Schreiber M W, Plaisance C P, Baumgärtl M, et al. Lewis - Brønsted acid pairs in Ga/H-ZSM-5 to catalyze dehydrogenation of light alkanes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, **140**(14): 4849-4859.

[54] Krishnamurthy G, Bhan A, Delgass W N. Identity and chemical function of gallium species inferred from microkinetic modeling studies of propane aromatization over Ga/HZSM-5 catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2010, **271**(2): 370-385.