

HMOR 分子筛骨架铝分布研究及二甲醚羰基化反应活性中心的辨识<sup>※</sup>张瑾<sup>a,c</sup> 丁湘浓<sup>a</sup> 刘红超<sup>a</sup> 樊栋<sup>a</sup> 徐舒涛<sup>\*,a</sup>魏迎旭<sup>a</sup> 刘中民<sup>a,b,c</sup><sup>(a)</sup> 中国科学院大连化学物理研究所 甲醇制烯烃国家工程实验室 辽宁大连 116023)<sup>(b)</sup> 中国科学院大连化学物理研究所 催化基础国家重点实验室 辽宁大连 116023)<sup>(c)</sup> 中国科学院大学化学工程学院 北京 100049)

**摘要** HMOR 分子筛在二甲醚羰基化反应中具有类似酶催化的优异性能。关于骨架铝的分布和反应活性位的识别是研究该反应机理的关键科学问题。早期的工作是基于理论计算研究二甲醚羰基化活性位点,但缺乏直接的谱学证据。通过在不同温度下焙烧 NH<sub>4</sub>MOR 制备了一系列 HMOR 催化剂,通过多种谱学表征手段研究分子筛骨架铝的稳定性以及铝原子落位信息,进一步通过二甲醚羰基化反应活性关联 MOR 分子筛的酸性和铝分布关系获得反应机理的谱学证据。首先从 XRD (X-Ray diffraction)和 SEM (Scanning electron microscope)发现经过不同温度焙烧, MOR 分子筛结晶度和宏观形貌没有发生明显变化,但是通过一维 <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al 和 <sup>1</sup>H 魔角旋转固体核磁谱(MAS NMR)发现分子筛局部环境发生了脱铝现象,产生了明显的缺陷羟基以及 B 酸量的下降。焙烧温度对 HMOR 分子筛骨架 Al 稳定性的影响较大,随着温度升高,脱铝逐渐加剧。定量 <sup>1</sup>H MAS NMR 结合红外(IR)光谱提供了 HMOR 分子筛不同孔道 B 酸含量的分布。进一步使用 2D <sup>27</sup>Al MQ MAS NMR 的方法以及结合切片分峰拟合技术区分出分子筛骨架中的四种不同 T 位点,发现当温度低于 600 °C,不同 T 位脱铝速率相当;当焙烧温度为 600 °C时, T3 位点的 Al 原子脱除速率加快。最后研究了二甲醚羰基化反应性能与酸分布和铝分布的关系,获得羰基化反应活性中心的确凿谱学证据, T3-O33 位置的 Al 位是羰基化反应的活性中心。

**关键词** HMOR; 酸性; 铝分布; 固体核磁; 二甲醚羰基化

Study on the Framework Aluminum Distributions of HMOR Zeolite and Identification of Active Sites for Dimethyl Ether Carbonylation Reaction<sup>※</sup>Zhang, Jin<sup>a,c</sup> Ding, Xiangnong<sup>a</sup> Liu, Hongchao<sup>a</sup> Fan, Dong<sup>a</sup> Xu, Shutao<sup>\*,a</sup>  
Wei, Yingxu<sup>a</sup> Liu, Zhongmin<sup>a,b,c</sup><sup>(a)</sup> National Engineering Laboratory for Methanol to Olefins, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023)<sup>(b)</sup> State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023)<sup>(c)</sup> School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract** HMOR zeolites has an excellent performance similar to enzyme catalysis in the carbonylation of dimethyl ether (DME). The distribution of framework aluminum and the identification of the active site of the reaction are the key issues in the study of the reaction mechanism. The early work was based on theoretical calculation to study the active site of DME carbonylation, but lacked direct experimental evidence. In this work, a series of HMOR catalysts were prepared by calcination of NH<sub>4</sub>MOR at various temperatures. The stability and location of framework aluminum were studied by a variety of spectroscopic characterization methods. Moreover, the evidence of reaction mechanism was obtained by the carbonylation reaction activity of dimethyl ether related to the acidity of MOR zeolite and aluminum distribution. Firstly, it was found that the crystallinity and morphology of MOR zeolites did not change significantly after calcination at different temperatures by XRD (X-Ray diffraction) and SEM (Scanning electron microscope). However, it was found by <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al and <sup>1</sup>H Magic angle

<sup>※</sup> Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

\* E-mail: xushutao@dicp.ac.cn

Received January 9, 2022; published March 9, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21972142, 22022202, 21991092, 21991090), the Dalian Outstanding Young Scientist Foundation (No. 2021RJ01), the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (No. QYZDY-SSW-JSC024), the International Partnership Program of Chinese Academy of Sciences (No. 121421KYSB20180007).

<sup>※</sup> 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞。

国家自然科学基金(Nos. 21972142, 22022202, 21991092, 21991090)、大连市杰出青年基金项目(No. 2021RJ01)、中国科学院前沿科学重点研究计划(No. QYZDY-SSW-JSC024)和中国科学院国际合作(No. 121421KYSB20180007)资助项目。

spinning (MAS) solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) that the local environment of HMORs was dealuminated, which resulted in obvious defect hydroxyl groups and the decrease of Brønsted acid sites (BASs) content. In addition, the calcination temperature has a great influence on the stability of framework Al of HMORs. Increase of calcination temperature will accelerate the occurrence of dealumination. Quantitative  $^1\text{H}$  MAS NMR combined with Fourier transform infrared spectra (FTIR) provided the distribution of BASs content in different channels of HMOR zeolites. By using 2D  $^{27}\text{Al}$  multiple quantum (MQ) MAS NMR method combined with the representative slices parallel to the  $F_2$  dimension of MQMAS NMR spectra at selected  $F_1$  chemical shift to distinguish the framework Al sites, it was found that when the temperature was lower than  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , framework Al atoms located in the different T-sites had the similar dealumination rate. But when the calcination temperature was increased to  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , the removal rate of Al atom at T3 site was accelerated. Furthermore, the relationship between the carbonylation performance of dimethyl ether and the distribution of Brønsted acid and aluminum was studied, and the definitive spectral evidence of the carbonylation activity center was obtained, that is, the Al site at T3-O33 was the active site of the carbonylation reaction.

**Keywords** HMOR; acidity; aluminum distribution; solid-state NMR; DME carbonylation

## 1 引言

分子筛是一种由硅氧四面体( $\text{SiO}_4$ )和铝氧四面体( $\text{AlO}_4$ )通过氧桥连接而成的具有孔道和酸性的晶体材料,在催化领域发挥了非常重要的作用<sup>[1-3]</sup>. 固体分子筛催化二甲醚(DME)羰基化法制备乙酸甲酯(MA)是通过C—C偶联提高C1化合物价值的新途径. 氢型丝光沸石(HMOR)因其独特的孔结构和表面B酸性而成为最有效的催化剂<sup>[4-12]</sup>. MOR分子筛包括四个晶体学不等价四面体阳离子位点和十个氧位点,沿[001]方向存在着椭圆形的十二元环直孔道(12 MR,  $0.67\text{ nm} \times 0.70\text{ nm}$ )和八元环窄孔道(8 MR,  $0.28\text{ nm} \times 0.57\text{ nm}$ )(图1). 两者由[010]方向的八元环孔道(孔口大小为  $0.34\text{ nm} \times 0.48\text{ nm}$ )进行连接,与十二元环主孔道相通,通常称其为侧口袋(Side-pocket)<sup>[13-14]</sup>. 不同位置的Brønsted酸位(B酸)对反应物分子表现出不同的限域效应,这对催化性能至关重要. Bhan等<sup>[15]</sup>通过红外(IR)研究发现,二甲醚羰基化的活性与HMOR中八元环B酸浓度成正比. Corma课题组<sup>[15-16]</sup>通过理论计算证明,丝光沸石八元环T3位点是二甲醚羰基化活性位点,其中的限域环境有利于稳定CO插入表面甲氧基生成乙酰基过程的过渡态. 另一方面,位于HMOR十二元环内的酸位容易导致结焦失活,原因是十二元环容纳空间较大,促进了三甲基氧鎓离子失活中间体的形成<sup>[15-16]</sup>. 一般认为,羰基化反应的起始步骤是DME分子与桥式羟基 $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ 相互作用生成表面甲氧基和甲醇,然后CO插入到八元环内的甲氧基生成乙酰基作为速度决定步骤,另一分子的DME与乙酰基作用生成乙酸甲酯<sup>[17-21]</sup>. 邓风课题组和包信和课题组<sup>[22-23]</sup>分别采用固体核磁共振技术进一步证明观测到乙酰基活性物种,从谱学上证实了上述机理的合理性.

为了提高DME羰基化反应的活性和稳定性,已经开发了多种方法来调变8MR和12MR孔道之间的酸性位点的分布,包括改变丝光沸石的粒径<sup>[24]</sup>、离子交换<sup>[25-26]</sup>、吡啶毒化十二元环酸性<sup>[27]</sup>、水蒸气、酸或碱处理<sup>[28-29]</sup>等等. 这些实验进一步证明丝光沸石8MR孔内的B酸位点与DME羰基化反应活性有关. 然而,与丝光沸石B酸位密切相关的骨架铝原子的分布仍缺乏有

效的表征手段. 虽然文献普遍认为, T3-O33是二甲醚羰基化的活性中心,但是从实验中直接观察T3位点的Al原子是证明该机理的重要基础. 在实际研究中由于MOR分子筛硅铝比较低,铵型分子筛通过焙烧生成氢型分子筛的过程中不可避免会发生脱铝现象,但是脱铝的机制以及不同T位点的骨架铝原子的稳定性差异仍然值得深入研究.

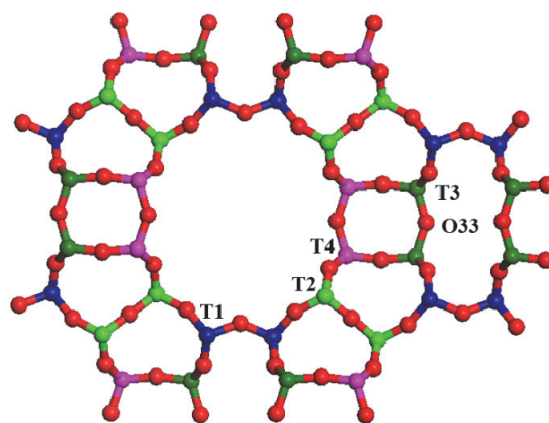


图1 Mordenite分子筛骨架结构示意图(沿[010]方向)  
Figure 1 Framework structure of Mordenite (viewed along [010])

基于上述研究基础和存在的问题,主要考察了不同焙烧条件下生成的HMOR分子筛的骨架铝分布以及稳定性差异,进而通过二甲醚羰基化性能关联真正的催化活性位点. 主要是利用一维 $^{27}\text{Al}$  MAS (magic angle spinning)NMR和二维 $^{27}\text{Al}$  MQ MAS (multiple-quantum magic angle spinning)NMR谱区分MOR分子筛不同T位点的铝分布以及脱铝程度与焙烧温度的关系. 此外,将不同HMOR分子筛催化DME羰基化反应活性与HMOR分子筛的酸分布及骨架铝分布进行关联,从原子水平上理解羰基化反应的活性中心.

## 2 结果与讨论

### 2.1 物化性质

首先样品由Na型MOR分子筛NaMOR通过铵离

子交换获得  $\text{NH}_4\text{MOR}$ , 进一步在空气气氛不同焙烧条件下获得  $\text{HMOR-}x\text{-}y$  ( $x$  代表焙烧温度,  $y$  代表焙烧时间, 例如  $450^\circ\text{C}$  焙烧 4 h 样品记为  $\text{HMOR-450-4}$ ). 采用 XRD 对不同焙烧温度的  $\text{HMOR}$  分子筛宏观结构变化进行了研究, 结果如图 2 所示. 所有样品都表现出对应的  $\text{MOR}$  拓扑结构. 为了进一步了解不同焙烧温度对丝光沸石晶体结构的影响, 我们选取  $9.7^\circ$ ,  $19.7^\circ$ ,  $22.4^\circ$ ,  $25.7^\circ$ ,  $26.4^\circ$  (分别对应于  $[200]$ ,  $[330]$ ,  $[150]$ ,  $[202]$  和  $[350]$  晶面) 五个特征衍射峰作为标准, 以  $\text{NH}_4\text{MOR}$  的相对结晶度定义为 100%, 通过样品衍射峰的面积与初始  $\text{NH}_4\text{MOR}$  (参考样品) 的面积之比来评估焙烧样品的相对结晶度 ( $C_{\text{XRD}}$ )<sup>[30]</sup>. 由表 1 可以看出,  $\text{HMOR-450-4}$ ,  $\text{HMOR-500-4}$ ,  $\text{HMOR-550-4}$  和  $\text{HMOR-600-4}$  样品的相对结晶度分别为 90.3%, 91.1%, 90.8% 和 90.9%. 这说明经过不同温度焙烧后所有样品仍能保持良好的结晶度, 且结晶度没有太大的变化, 高温处理导致  $C_{\text{XRD}}$  仍然较高(90%以上).

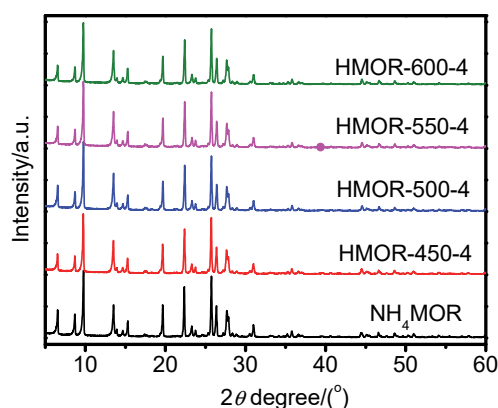


图 2  $\text{NH}_4\text{MOR}$  和不同温度焙烧后样品的 XRD 谱图  
Figure 2 X-ray diffraction patterns of  $\text{NH}_4\text{MOR}$  and calcination treated samples at different temperature.

利用扫描电镜(SEM)分析了不同焙烧温度前后丝光沸石形貌、尺寸的变化(结果如支持信息图 S1 所示). 可以看出, 处理前后丝光沸石的形貌和尺寸基本不变, 均由  $200\sim 300\text{ nm}$  的板状晶体聚集而成, 这与 XRD 的结果一致.

表 1  $\text{NH}_4\text{MOR}$  及其在不同焙烧温度下获得  $\text{HMOR}$  样品的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of  $\text{NH}_4\text{MOR}$  and its calcined samples under different temperatures

Sample	$C_{\text{XRD}}/\%$	Si/Al ratio	Surface area/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )			Pore volume/( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )		
			BET	Micro*	Ext*	Total	Micro*	Meso*
$\text{NH}_4\text{MOR}$	100	7.3	—	—	—	—	—	—
$\text{HMOR-450-4}$	90.3	9.1	446.3	409.7	36.5	0.23	0.19	0.06
$\text{HMOR-500-4}$	91.1	9.7	432.9	395.9	37.0	0.22	0.18	0.06
$\text{HMOR-550-4}$	90.8	10.9	454.5	414.1	40.3	0.24	0.20	0.06
$\text{HMOR-600-4}$	90.9	12.5	400.2	366.0	34.2	0.21	0.18	0.05

样品的  $\text{N}_2$  物理吸附等温线如支持信息图 S2 所示, 所有样品可视为 IV 型等温线, 且在高压区域有滞后环出现. 在较低的吸附压力下 ( $p/p_0 < 0.1$ ), 曲线呈现类似的特征, 说明微孔分布在不同温度焙烧后没有明显变化. 然而, 在相对较高的吸附压力下 ( $p/p_0 > 0.8$ ), 所有样品滞后环基本相同, 这说明不同焙烧温度处理  $\text{NH}_4\text{MOR}$  并不能在丝光沸石内部引入明显的介孔, 介孔主要来自晶粒的堆积孔. 从表 1 中可以看出样品焙烧温度低于  $600^\circ\text{C}$  时, 样品的微孔比表面积为  $396\sim 414\text{ m}^2/\text{g}$ , 没有发生明显的变化. 当样品焙烧温度为  $600^\circ\text{C}$  时, 微孔比表面积下降到  $366\text{ m}^2/\text{g}$ , 预示样品可能出现一定程度脱铝堵孔的现象. 以上结果表明, 不同焙烧温度处理并不会对丝光沸石的结晶度和宏观形貌产生明显的影响, 但是微观结构可能受到一定程度的破坏.

固体核磁可以提供分子筛局部结构信息, 获得不同原子的配位环境信息, 在多相催化的结构、酸性以及反应机理等方面有着广泛的应用<sup>[31-38]</sup>. 我们首先利用  $^{29}\text{Si}$ 、 $^{27}\text{Al}$  固体核磁共振方法考察了不同焙烧温度前后样品微观结构变化, 图 3 是不同样品的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱, 在  $\delta -99$ ,  $-103$  和  $-107$  处的信号分别归属为  $\text{Si}(2\text{Al})$ ,  $\text{Si-OH}$  和  $\text{Si}(1\text{Al})$  物种<sup>[39-40]</sup>,  $\delta -112$  和  $-114$  归属为结晶学不等价的  $\text{Si}(0\text{Al})$  信号<sup>[39-41]</sup>. 从图中可以看出, 随着温度升高,  $\text{Si}(1\text{Al})$  信号峰逐渐下降. 通过高斯洛伦兹线性拟合得到骨架 Si/Al 比如表 1 所示, Si/Al 比随着焙烧温度升高而升高, 意味着焙烧温度升高, 脱铝程度加剧. 图 4 为各个样品的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图,  $\delta 57$  和  $0$  附近存在两个共振信号, 分别代表四配位骨架铝和六配位非骨架铝<sup>[42]</sup>. 经过不同温度焙烧后, 所有样品都发生了不同程度的脱铝现象; 并且四配位骨架铝信号半峰宽随焙烧温度升高而增加, 说明焙烧温度的提高导致骨架铝的稳定性变差, 与  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱结论一致.  $^{27}\text{Al}$  是自旋量子数为  $5/2$  的四极核, 二阶四极作用不能完全被魔角旋转消除, 使得谱图宽化, 呈特殊的线型. 因此, 很难直接通过一维  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱量化骨架中不同 T 位点的铝含量. 二维  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS NMR 技术可以消去二阶四极相互作用的影响, 在间接维(F1)获得各向同性化学位移 ( $\delta_{\text{iso}}$ ), 使分辨率显著提高<sup>[43-46]</sup>, 这将在下一节中进行讨论.

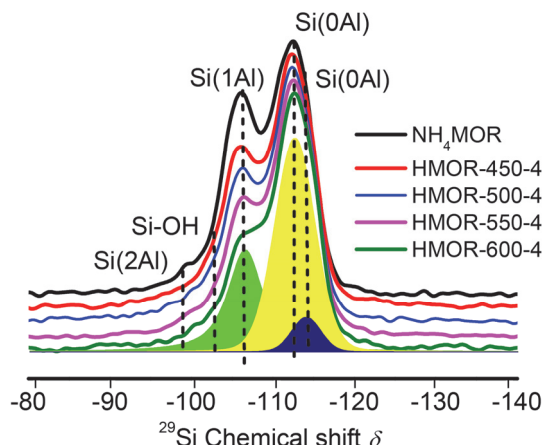


图 3  $\text{NH}_4\text{MOR}$ , HMOR-450-4, HMOR-500-4, HMOR-550-4 和 HMOR-600-4 样品的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱图

Figure 3  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of  $\text{NH}_4\text{MOR}$ , HMOR-450-4, HMOR-500-4, HMOR-550-4, and HMOR-600-4

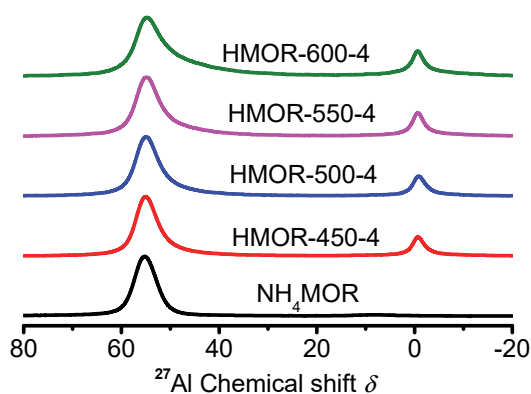


图 4  $\text{NH}_4\text{MOR}$ , HMOR-450-4, HMOR-500-4, HMOR-550-4 和 HMOR-600-4 样品的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图

Figure 4  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of  $\text{NH}_4\text{MOR}$ , HMOR-450-4, HMOR-500-4, HMOR-550-4 and HMOR-600-4

随后, 我们利用脱水的  $^1\text{H}$  MAS NMR 结合傅里叶红外(FT-IR)光谱定量研究了不同焙烧温度样品的酸性.  $^1\text{H}$  MAS NMR 谱图如图 5(A)所示,  $\delta$  3.8 的信号归属于桥羟基(Brönsted 酸位). 在  $\delta$  2.6 和 1.7 的共振分别归属为骨架外的 Al—OH 物种和非酸性 Si—OH<sup>[47]</sup>. 对于 HMOR-450-4 样品,  $\delta$  6.4 处出现一个新的共振峰, 说明  $\text{NH}_4^+$  没有被脱除干净. 从  $^1\text{H}$  MAS NMR 谱得到 B 酸总量如表 2 所示, 其大小顺序为 HMOR-500-4 > HMOR-450-4 > HMOR-550-4 > HMOR-600-4, 即除 HMOR-450-4 样品外, B 酸总量会随着温度的升高而降低, 这与  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 所得到的 Si/Al 变化规律一致. 类似地进行了 FTIR 实验测试, 如图 5(B)所示, 发现氢光谱定量结果与红外基本一致. 大约在  $3608\text{ cm}^{-1}$  附近的强信号归属为 Si—O—Al 桥式羟基, 即 B 酸位点, 而在  $3660$  和  $3740\text{ cm}^{-1}$  处的弱信号分别归属为非骨架 Al—OH 和非酸性 Si—OH<sup>[15,48-49]</sup>. 根据 Zholobenko 等的工作

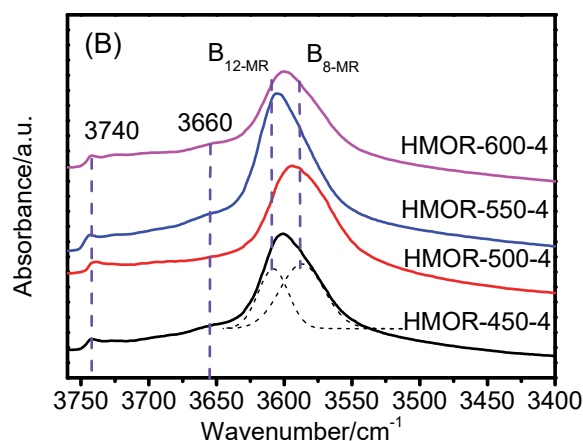
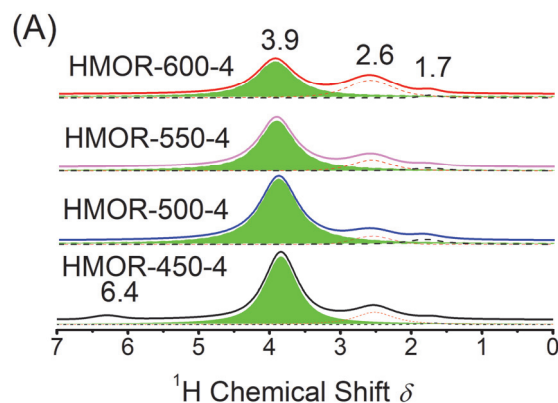


图 5 不同焙烧温度 HMOR 样品的  $^1\text{H}$  MAS NMR 谱图(A), 红外光谱图以及在  $3608\text{ cm}^{-1}$  处 B 酸信号的分峰拟合结果(B)

Figure 5 The  $^1\text{H}$  MAS NMR of HMOR samples (A), the FTIR spectra and the deconvoluted results of signal at  $3608\text{ cm}^{-1}$  of HMOR samples (B)

报道,  $3608\text{ cm}^{-1}$  处的不对称信号是由主孔道 12 元环 B 酸桥式羟基的高频(HF)信号( $3612\text{ cm}^{-1}$ )和 8 元环孔道内 B 酸桥式羟基的低频(LF)信号( $3590\text{ cm}^{-1}$ )重叠而成. 因此, 对  $3608\text{ cm}^{-1}$  处信号峰进行分峰拟合可以获得焙烧后丝光沸石分子筛 B 酸位点在不同孔道内的分布比例<sup>[20,50-51]</sup>, 再结合  $^1\text{H}$  MAS NMR 给出的 B 酸总量, 可以进一步获得 8MR 和 12MR 的 B 酸量, 如表 2 所示. 由此得出 8MR B 酸含量大小顺序与 B 酸总量顺序一致. 可以看出, HMOR-500-4 样品无论是总酸量还是 8MR 中 B 酸量均多于其他样品, 预示 HMOR-500-4 可能具有相对高的 DME 羰基化活性, 这些结果需要通过二甲醚羰基化反应实验进一步验证.

## 2.2 骨架铝分布

从  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱中可以看出铵型丝光沸石在经过不同温度焙烧后发生了不同程度的脱铝, 即获得不同 Si/Al 比的氢型丝光沸石. 我们进一步借助多量子魔角旋转(MQ MAS)的方法以及结合切片的分峰拟合区分

表2 基于  $^1\text{H}$  MAS NMR 和 FTIR 的 HMOR 样品的 B 酸分布  
 Table 2 Brønsted acid distribution of the HMOR samples derived from  $^1\text{H}$  MAS NMR and FTIR

Sample	$^1\text{H}$ MAS NMR/(mmol·g <sup>-1</sup> )		FTIR <sup>a</sup> /(mmol·g <sup>-1</sup> )	
	Total	8MR	12MR	
HMOR-450-4	1.62	0.98	0.64	
HMOR-500-4	1.86	1.00	0.86	
HMOR-550-4	1.36	0.83	0.53	
HMOR-600-4	0.9	0.52	0.38	

<sup>a</sup> FTIR was used to evaluate the ratio of B acid sites of 8MR and 12MR based on the integrated areas of signals at 3590 cm<sup>-1</sup> (8MR) and 3610 cm<sup>-1</sup> (12MR).

骨架中的 T 位点, 这对于理解催化活性具有重要的意义.  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS NMR 广泛应用于区分分子筛晶体材料的 T 位点, 其中 F2 维的投影谱线包含了各向异性化学位移的贡献, F1 维投影谱线是消除了二阶四极相互作用的各向同性化学位移的贡献<sup>[43,45-46,52]</sup>. 图 6 显示了一系列 HMOR 样品的二维  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS NMR 谱, 谱图表明骨架 T 位 Al 原子沿着 F1 维有逐渐的化学位移分布是合理的, 这是考虑到在 HMOR 中有四个晶体学不等价 T 位, 化学位移非常接近. 问题是如何在选定的 F1 化学位移位置提取与 MQ MAS 核磁共振谱 F2 维平行的代表

性切片并归属到不同 T 位. 在前期工作中, 利用后处理的方法对 MOR 分子筛 12MR 的 Al 位进行选择性地脱除并迁移补充到 8MR 中, 从而改变了不同孔道中骨架 Al 原子的分布, 获得分辨较为明显的  $^{27}\text{Al}$  核磁谱图. 进一步通过  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS NMR 谱获得四种不同 T 位点(化学位移从高场到低场顺序依次为 Al<sub>a</sub>, Al<sub>b</sub>, Al<sub>c</sub>, Al<sub>d</sub>)的  $^{27}\text{Al}$  的各向同性化学位移. 结合 XRF 和 1D  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 对不同 T 位点 Al 物种进行分峰拟合后对 Al 物种含量进行了排序: Al<sub>a</sub> > Al<sub>b</sub> > Al<sub>c</sub> > Al<sub>d</sub>. 根据不同样品铝物种的含量变化可以判断 Al<sub>a</sub> 归属为 T3, Al<sub>b</sub> 归属为 T4<sup>[53]</sup>. Boutin 课题组理论计算结果获得 MOR 分子筛中骨架 Al 落位顺序 T3 > T4 > T1 > T2<sup>[54]</sup>. 因此, Al<sub>a</sub>, Al<sub>b</sub>, Al<sub>c</sub> 和 Al<sub>d</sub> 分别归属为 T3, T4, T1 和 T2. 本工作参考上述工作不同 T 位点  $^{27}\text{Al}$  的各向同性化学位移作为参考, 从二维谱选取 4 个不同的位置做平行于 F2 维的切片, 利用 dmfit 软件拟合切片一维谱, 得到不同 T 位置 Al 原子的各向同性化学位移  $\delta_{\text{iso}}$ , 四极耦合常数  $C_q$  和不对称因子  $\eta$  参数, 相应的数据列于支持信息表 S1. 通过这些参数拟合一维  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱进一步获得不同 T 位点骨架 Al 原子的相对含量. 值得注意的是, 四个 T 位点对每个切片峰都有贡献. 从图 6c 和 6d 中沿着各向同性化学位移  $\delta$

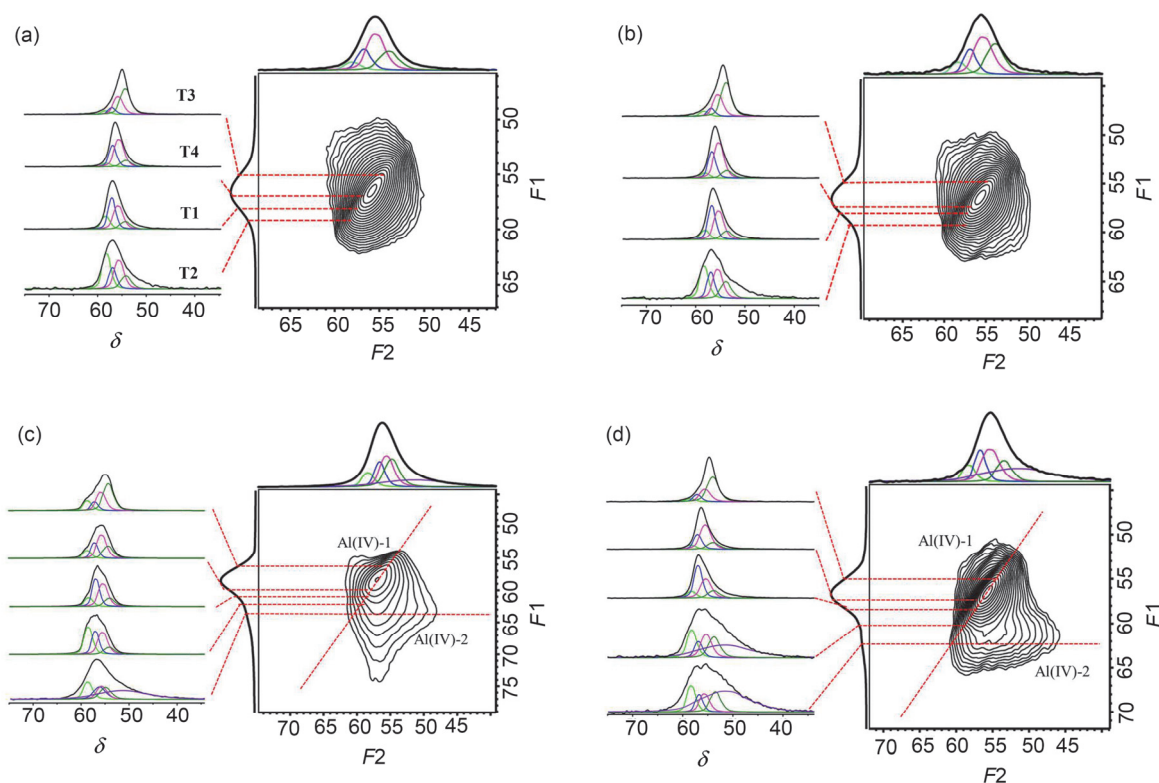


图6 系列 HMOR 分子筛的  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS NMR 谱图及分峰拟合曲线: HMOR-450-4 (a), HMOR-500-4 (b), HMOR-550-4 (c) 和 HMOR-600-4 (d). 左图为选择 F1 维度(各向同性化学位移)不同 T 位点对应的平行于 F2 维度(各向异性化学位移)的切片信号以及拟合曲线. 通过左图获得的四极核参数对 1D  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图进行四极线型分峰拟合曲线在 F2 维正上方

Figure 6  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS NMR spectra and their fitting curves of HMOR zeolites: HMOR-450-4 (a), HMOR-500-4 (b), HMOR-550-4 (c) and HMOR-600-4 (d). The representative slices parallel to the F2 acquisition dimension (the anisotropic chemical shift dimension) at selected F1 dimensions (the isotropic chemical shift dimension) with the fitting lines are on the left, and deconvoluted 1D  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra by using quadrupole line shapes are on the top of F2 dimension

63~64 ( $F1$ )向平行于( $F2$ )的方向做切片,可发现 HMOR-550-4 和 HMOR-600-4 样品出现了具有较强四极相互作用的新的铝物种信号  $Al(IV)-2$ <sup>[42,55-56]</sup>, 相关文献报道, 该铝物种含有一个或多个 OH, 且不具备 B 酸性, 因此没有二甲醚羰基化活性. 考虑到该物种在分子筛骨架上且对 T2 切片峰有贡献. 因此拟合一维  $^{27}Al$  MAS NMR 增加了  $Al(IV)-2$  贡献. 从表 3 中可以得到骨架 T3 位点铝原子的含量分别为 31.27% (HMOR-450-4), 30.80% (HMOR-500-4), 23.66% (HMOR-550-4) 和 13.73% (HMOR-600-4). 所有样品 T3, T4 的含量之和都大于 T1, T2 的含量之和, 说明骨架铝原子优先落位于 T3, T4 位点, 这与文献报道的结果一致<sup>[57-60]</sup>. 从实验结果看出随着焙烧温度升高, T3 位的 Al 含量下降速度最快, 说明在脱铝过程当中, 优先脱除 T3 位点.

### 2.3 二甲醚羰基化测试

最后, 对上述 HMOR 分子筛进行二甲醚羰基化反应催化性能的评价. 图 7 显示了在 200 °C 时所有样品随

反应时间的二甲醚转化率的变化曲线. 以 HMOR-500-4 为例, 反应诱导时间长达 2~3 h, DME 转化率从初始 18% 上升至 60%, 乙酸甲酯(methyl acetate, MAc)选择性高达 97%, 随后失活, 且在 11 h 时 DME 的转化率逐渐下降到 15% 左右, MA 选择性下降到 60% 以下. 将时空收率(Space Time Yield, STY)分别与八元环 B 酸量以及 T3 位点铝含量进行作图, 如图 7(b)和 7(c)所示, 发现 MOR-500-4, HMOR-550-4, HMOR-600-4 呈现出较好的线性关系, 进一步得出 T3 位点的 B 酸是二甲醚羰基化活性中心. HMOR-500-4 样品具有最高的二甲醚羰基化催化活性, 这与其拥有最高的 8MR 孔道 B 酸量以及最高 T3 位点铝原子含量相一致.

### 3 结论

利用铵型 MOR 分子筛经过不同温度(450~600 °C)焙烧获得氢型 MOR 分子筛催化剂. 通过 XRD、SEM 谱

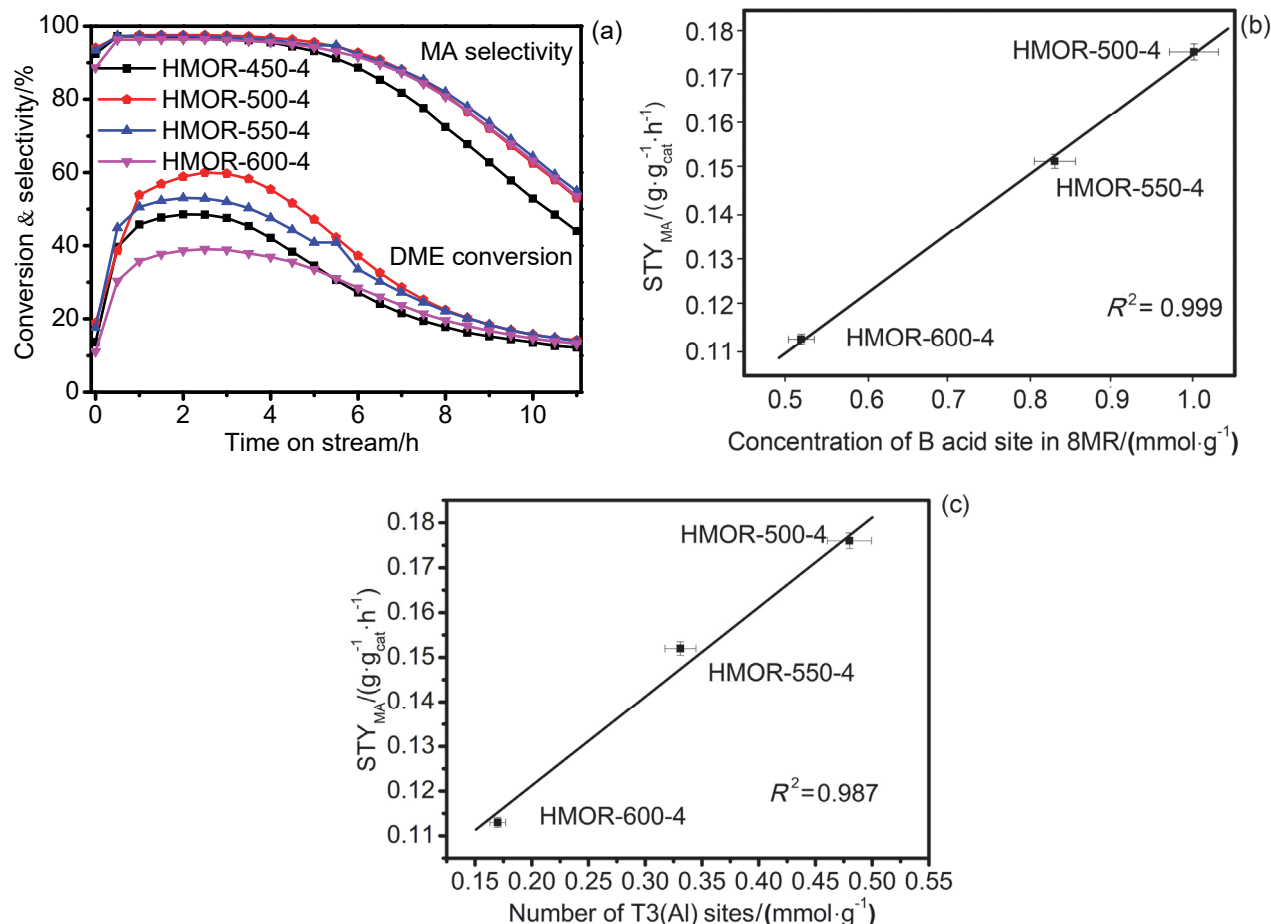


图 7 系列 HMOR 样品的 DME 转化率和乙酸甲酯(methyl acetate, MAc)选择性(a)、时空产率与 8MR 中 B 酸中心浓度(b)、以及与 Al (T3)原子绝对浓度的关系图(c). 反应条件: 反应温度  $T=200$  °C, 反应总压  $p_T=2.0$  MPa, 反应气组成  $V(DME) : V(CO) : V(H_2)=5 : 35 : 60$ , 空速  $GHSV=1800$  mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>

**Figure 7** DME conversion and MAc selectivity (a), Space Time Yield plotted against the concentration of B acid site in 8MR (b) and the number of Al (T3) (c), respectively over HMOR-450-4, HMOR-500-4, HMOR-550-4 and HMOR-600-4. The reaction conditions are as follows: reaction temperature  $T=200$  °C, total reaction pressure  $p_T=2.0$  MPa, composition of reaction gas  $V(DME) : V(CO) : V(H_2)=5 : 35 : 60$ , gas hourly space velocity (GHSV) =  $1800$  mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>

表3 Al(IV)-1 和 Al(IV)-2 物种的物质的量的相对量和对应浓度

Table 3 Relative percentage concentration for amount of substance and corresponding concentration of Al(IV)-1 at different T sites and Al(IV)-2 species

Sample	Al(IV)-1								Al(IV)-2	
	T2		T1		T4		T3		T3	T3
	(%)	mmol·g <sup>-1</sup>	(%)	mmol·g <sup>-1</sup>	(%)	mmol·g <sup>-1</sup>	(%)	mmol·g <sup>-1</sup>		
HMOR-450-4	9.93	0.1639	18.11	0.299	40.69	0.671	31.27	0.516	—	—
HMOR-500-4	10.20	0.1589	18.37	0.286	40.63	0.633	30.8	0.480	—	—
HMOR-550-4	9.95	0.1394	15.38	0.215	24.80	0.347	23.66	0.331	26.2	0.367
HMOR-600-4	9.11	0.1125	14.80	0.183	24.16	0.298	13.73	0.170	38.20	0.471

图发现经过不同温度焙烧条件下 MOR 分子筛结晶度和宏观形貌没有发生明显变化. 但从 N<sub>2</sub> 物理吸附、一维 <sup>29</sup>Si、<sup>27</sup>Al 及 <sup>1</sup>H MAS NMR 谱发现, 焙烧温度的提高会加剧脱铝的发生和 B 酸密度的下降. 利用 2D <sup>27</sup>Al MQ MAS NMR 对不同温度焙烧样品进行 Al 分布进一步研究, 通过切片拟合对 T 位点进行归属和定量分析, 发现焙烧温度低于 600 °C 时, 各个 T 位点的 Al 原子脱除速率相当; 当焙烧温度升高至 600 °C 时, T3 位置 Al 原子的脱除速度最快. 同时, 从 DME 羰基化反应产物 MAc 的时空收率与 8MR 中 B 酸量、T3 位点骨架 Al 含量关系图中可以得出 T3 位置的 B 酸位是羰基化反应的活性中心. 总之, 该工作不仅提供了研究分子筛骨架铝物种落位和脱铝机制的方法, 更加深了对 MOR 分子筛二甲醚羰基化反应的酸落位-反应活性关系的认识.

## 4 实验部分

### 4.1 样品制备

原粉 NaMOR (Si/Al=7.3, 含有模板剂) 购买于南开分子筛催化剂厂. 将 NaMOR 分子筛置于马弗炉中, 在空气氛围下由室温程序升温至 550 °C 焙烧 6 h 以除去模板剂. 焙烧后的样品在 80 °C 水浴温度, 1 mol/L NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 水溶液中离子交换 3 次, 每次 2 h. 准确称取 0.5 g NH<sub>4</sub>MOR 分子筛置于管式炉中, 在流动空气中(100 mL/min)由室温升温(2 °C/min)至 450 °C, 保持 4 h, 即可得到 H 型分子筛. 根据焙烧温度的不同, 样品分别标记为 HMO-450-4, HMOR-500-4 HMOR-550-4, HMOR-600-4.

### 4.2 催化剂的表征

采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪进行物相鉴定, 辐射光源为 Cu K $\alpha$ , 40 kV/20 mA, 扫描范围 5°~60°. 样品的形貌通过日立 SU8020 型扫描电子显微镜进行观察. 测试条件: 工作电压 2 kV, 工作电流 10 mA, 工作距离 6 mm. 采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型吸附仪测定样品的比表面积和孔容. 由 BET 方程计算样品的比表面积, 利用 t-plot 方法计算样品的微孔体积. 傅立叶变换红外光谱在 Bruker Tensor 27 仪器上记录. 在测量之前, HMOR 样品在真空环境

420 °C 脱气处理 5 h, 冷却至室温. 随后 HMOR 样品的光谱被记录在 4000 到 1000 cm<sup>-1</sup>.

一维固体核磁实验在 Bruker Avance III 600 核磁共振谱仪(14.1 Tesla 的宽腔磁体)进行. <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al 共振频率分别为 600.1, 119.2, 156.4 MHz. <sup>1</sup>H MAS NMR 谱图采用 3.2 mm H-X-Y 三共振探头进行测量. 采用单脉冲序列, 转速为 20 kHz, 扫描次数为 16 次,  $\pi/2$  脉冲宽度为 3  $\mu$ s, 采样间隔 10 s. 以金刚烷为化学位移参考, 校正为  $\delta=1.74$ . 样品测试之前需要真空环境脱水: 在真空条件下(<10<sup>-3</sup> Pa), 400 °C 脱水 12 h 以上. 以六甲基苯作为外标物, 对分子筛样品 B 酸密度进行定量. <sup>29</sup>Si MAS NMR 谱图采用 WVT 4 mm H-X 双共振探头进行测量. 采用高功率去耦序列, 转速为 10 kHz, 扫描次数为 1024~4096 次, 采样间隔 10 s,  $\pi/4$  脉冲宽度为 2.1  $\mu$ s. <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si 核磁谱图采用 Dmfit 软件按照高斯-洛伦兹(Gaussian-Lorentz)线性对谱图进行去卷积峰拟合<sup>[44]</sup>. 根据 <sup>29</sup>Si MAS NMR 谱可直接计算骨架 Si/Al 比值, 公式如下:

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{NMR}} = \frac{I_4 + I_3 + I_2 + I_1 + I_0}{I_4 + 0.75I_3 + 0.5I_2 + 0.25I_1}$$

式中  $I_n$  对应的是 Si(nAl) 信号的峰面积.

<sup>27</sup>Al MAS NMR 谱图实验参数为:  $\pi/12$  脉冲宽度为 0.75  $\mu$ s, 采谱间隔 2 s, 转速为 20 kHz, 化学位移以 1 mol/L Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液为参考, 校正为  $\delta$  0. <sup>27</sup>Al MQ MAS NMR 实验可以消除二阶四极相互作用, 获得各向同性化学位移<sup>[43,46]</sup>. <sup>27</sup>Al MQ MAS NMR 实验在 Bruker Avance Neo 800 核磁共振仪(18.8 Tesla 的标准腔磁体)进行. 采用 3.2 mm H-X 探头及经 Z 轴过滤的三脉冲序列<sup>[43]</sup>, 转速为 20 kHz, 优化后的脉冲宽度分别为激发脉冲宽度 p1=4.5  $\mu$ s、转化脉冲宽度 p2=1.5  $\mu$ s、选择性脉冲宽度 p3=13  $\mu$ s. 一维 <sup>27</sup>Al NMR 谱图由 DMfit 软件进行分峰拟合处理<sup>[44]</sup>. T3 位铝原子绝对浓度含量 (mmol/g) 的计算方法如下: 物质的量比 Si/(Al<sub>T</sub>+Al<sub>E</sub>) =  $a$ , 单位质量(1 g) HMOR 分子筛所含 Al 原子的总质量为  $x=1/(aM_{\text{SiO}_2}+M_{\text{H}}+M_{\text{AlO}_2})=1/(60a+60)$ , 不同 T 位 Al 原子的绝对浓度含量  $C_T=xT\%$ , 其中 Al<sub>T</sub> 指 B 酸式骨架 Al 原子, Al<sub>E</sub> 指 Al(IV)-2 物种.  $T\%$  为 T 位 Al 原子的相

对浓度。

### 4.3 催化剂性能评价

在高压固定床反应装置(反应管内径为 8 mm)上进行催化剂评价。催化剂的装填量为 0.5 g, 尺寸为 20~40 目。催化剂的预处理条件: N<sub>2</sub> 吹扫下(30 mL/min), 升至 300 °C, 保持 2 h, 降温至 200 °C。随后切换为反应混合气(V(DME): V(CO): V(H<sub>2</sub>)=5:35:60), 并将反应压力提升至 2.0 MPa, 空速为 1800 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。反应后的气体由 Agilent 7890A 色谱进行分离, 采用 FID 和 TCD 检测器对各个化合物进行检测。

## References

- Sun, D.; Sun, B.; Pei, Y.; Yan, S. R.; Fan, K. N.; Qiao, M. H.; Zhang, X. X.; Zong, B. N. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 771 (in Chinese). (孙冬, 孙博, 裴燕, 闫世润, 范康年, 乔明华, 张晓昕, 宗保宁, 化学学报, **2021**, *79*, 771.)
- Zhang, M. T.; Yan, T. T.; Dai, W. L.; Guan, N. J.; Li, L. D. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1404 (in Chinese). (张梦婷, 颜婷婷, 戴卫理, 关乃佳, 李兰冬, 化学学报, **2020**, *78*, 1404.)
- Yao, X. T.; Huang, X.; Lin, Y. X.; Liu, Y. M. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1111 (in Chinese). (姚旭婷, 黄鑫, 林玉霞, 刘月明, 化学学报, **2020**, *78*, 1111.)
- Liu, Y. H.; Zhao, N.; Xian, H.; Cheng, Q. P.; Tan, Y. S.; Tsubaki, N.; Li, X. G. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, *7*, 8398.
- Li, Y.; Sun, Q.; Huang, S. Y.; Cheng, Z. Z.; Cai, K.; Lv, J.; Ma, X. B. *Catal. Today* **2018**, *311*, 81.
- Zhao, N.; Cheng, Q. P.; Lyu, S. S.; Guo, L. H.; Tian, Y.; Ding, T.; Xu, J.; Ma, X. B.; Li, X. G. *Catal. Today* **2020**, *339*, 86.
- Huo, H.; Peng, L. M.; Gan, Z. H.; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9708.
- Lukyanov, D. B.; Vazhnova, T.; Cherkasov, N.; Casci, J. L.; Birtill, J. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 23918.
- Cai, K.; Huang, S. Y.; Li, Y.; Cheng, Z. Z.; Lv, J.; Ma, X. B. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 2027.
- Yi, X. F.; Xiao, Y.; Li, G. C.; Liu, Z. Q.; Chen, W.; Liu, S. B.; Zheng, A. M. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 1332.
- Gong, K.; Liu, Z. M.; Liang, L. X.; Zhao, Z. C.; Guo, M. L.; Liu, X. B.; Han, X. W.; Bao, X. H.; Hou, G. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 2413.
- Cao, K. P.; Fan, D.; Gao, M. B.; Fan, B. H.; Chen, N.; Wang, L. Y.; Tian, P.; Liu, Z. M. *ACS Catal.* **2021**, *12*, 1.
- Bajpai, P. K. *Zeolites* **1986**, *6*, 2.
- Bajpai, P. K.; Rao, M. S.; Gokhale, K. V. G. K. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 721.
- Bhan, A.; Allian, A. D.; Sunley, G. J.; Law, D. J.; Iglesia, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4919.
- Boronat, M.; Martinez-Sanchez, C.; Law, D.; Corma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16316.
- Cheung, P.; Bhan, A.; Sunley, G. J.; Iglesia, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1617.
- Cheung, P.; Bhan, A.; Sunley, G.; Law, D.; Iglesia, E. *J. Catal.* **2007**, *245*, 110.
- Jiang, Y. J.; Hunger, M.; Wang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11679.
- Chu, Y. Y.; Lo, A. Y.; Wang, C.; Deng, F. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 15503.
- Blasco, T.; Boronat, M.; Concepcion, P.; Corma, A.; Law, D.; Vidal-Moya, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3938.
- He, T.; Ren, P. J.; Liu, X. C.; Xu, S. T.; Han, X. W.; Bao, X. H. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16868.
- Li, B. J.; Xu, J.; Han, B.; Wang, X. M.; Qi, G. D.; Zhang, Z. F.; Wang, C.; Deng, F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5840.
- Xue, H. F.; Huang, X. M.; Ditzel, E.; Zhan, E. S.; Ma, M.; Shen, W. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 11510.
- Wang, S. R.; Guo, W. W.; Zhu, L. J.; Wang, H. X.; Qiu, K. Z.; Cen, K. F. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *119*, 524.
- Liu, S. P.; Liu, H. C.; Ma, X. G.; Liu, Y.; Zhu, W. L.; Liu, Z. M. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 4663.
- Cao, K. P.; Fan, D.; Li, L. Y.; Fan, B. H.; Wang, L. Y.; Zhu, D. L.; Wang, Q. Y.; Tian, P.; Liu, Z. M. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3372.
- Wang, X. S.; Li, R. J.; Yu, C. C.; Liu, Y. X.; Zhang, L. Y.; Xu, C. M.; Zhou, H. J. *Fuel* **2019**, *239*, 794.
- Reule, A. A. C.; Sawada, J. A.; Sema gina, N. *J. Catal.* **2017**, *349*, 98.
- Li, Y.; Li, Z. H.; Huang, S. Y.; Cai, K.; Qu, Z.; Zhang, J. F.; Wang, Y.; Ma, X. B. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2019**, *11*, 24000.
- Paul, G.; Bisio, C.; Braschi, I.; Cossi, M.; Gatti, G.; Gianotti, E.; Marchese, L. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5684.
- Chen, X.; Fu, Y. Y.; Yue, B.; He, H. Y. *Chin. J. Magn. Reson.* **2021**, *38*, 491 (in Chinese). (陈欣, 付颖懿, 岳斌, 贺鹤勇, 波谱学杂志, **2021**, *38*, 491.)
- Gao, S. S.; Xu, S. T.; Wei, Y. X.; Liu, Z. M. *Chin. J. Magn. Reson.* **2021**, *38*, 433 (in Chinese). (高树徐, 徐舒涛, 魏迎旭, 刘中民, 波谱学杂志, **2021**, *38*, 433.)
- Xao, Y.; Xia, C. J.; Yi, X. F.; Liu, F. Q.; Liu, S. B.; Zheng, A. M. *Chin. J. Magn. Reson.* **2021**, *38*, 571 (in Chinese). (肖瑶, 夏长久, 易先锋, 刘凤庆, 刘尚斌, 郑安民, 波谱学杂志, **2021**, *38*, 571.)
- Chen, H. D.; Kong, H. Y.; Zhao, Z. C.; Zhang, W. P. *Chin. J. Magn. Reson.* **2021**, *38*, 543 (in Chinese). (陈翰迪, 孔海宇, 赵贞超, 张维萍, 波谱学杂志, **2021**, *38*, 543.)
- Yang, W. J.; Huang, J. *Chin. J. Magn. Reson.* **2021**, *38*, 460 (in Chinese). (杨文杰, 黄骏, 波谱学杂志, **2021**, *38*, 460.)
- Wang, Y. X.; Wang, Q.; Xu, J.; Xia, Q. H.; Deng, F. *Chin. J. Magn. Reson.* **2021**, *38*, 514 (in Chinese). (王永祥, 王强, 徐君, 夏清华, 邓凤, 波谱学杂志, **2021**, *38*, 514.)
- Xia, X. F.; Zhang, W. J.; Lin, Z. Y.; Ke, X. K.; Wen, Y. J.; Wang, F.; Chen, J. C.; Peng, L. M. *Chin. J. Magn. Reson.* **2021**, *38*, 533 (in Chinese). (夏锡锋, 张文静, 林芝晔, 柯晓康, 温玉洁, 王芳, 陈俊超, 彭路明, 波谱学杂志, **2021**, *38*, 533.)
- Fyfe, C. A.; Gobbi, G. C.; Murphy, W. J.; Ozubko, R. S.; Slack, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4435.
- Yokoi, T.; Mochizuki, H.; Namba, S.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15303.
- Kneller, J. M.; Pietraß, T.; Ott, K. C.; Labouriau, A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *62*, 121.
- Ravi, M.; Sushkevich, V. L.; van Bokhoven, J. A. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4094.
- Medek, A.; Harwood, J. S.; Frydman, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12779.
- Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z. H.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70.
- Hu, J. Z.; Wan, C.; Vjunov, A.; Wang, M.; Zhao, Z. C.; Hu, M. Y.; Camaioni, D. M.; Lercher, J. A. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 12849.
- Frydman, L.; Harwood, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5367.
- Sarv, P.; Tuhern, T.; Lippmaa, E.; Keskinen, K.; Root, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13763.
- Maache, M.; Janin, A.; Lavalley, J. C.; Benazzi, E. *Zeolites* **1995**, *15*, 507.
- Pastvova, J.; Pilar, R.; Moravkova, J.; Kaucky, D.; Rathousky, J.; Sklenak, S.; Szama, P. *Appl. Catal. A* **2018**, *562*, 159.
- Wakabayashi, F.; Kondo, J.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4154.
- Zholobenko, V. L.; Makarova, M. A.; Dwyer, J. J. *J. Phys. Chem.* **2002**, *97*, 5962.
- Engelhardt, G.; Kentgens, A. P. M.; Koller, H.; Samoson, A. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1999**, *15*, 171.
- Liu, R. S.; Fan, B. H.; Zhang, W. N.; Wang, Y. L.; Qi, L.; Xu, S. T.; Yu, Z. X.; Wei, Y. X.; Liu, Z. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, e202116990.
- Jeffroy, M.; Nieto-Draghi, C.; Boutin, A. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 513.
- Chen, K.; Horstmeier, S.; Nguyen, V. T.; Wang, B.; Crossley, S. P.; Pham, T.; Gan, Z.; Hung, I.; White, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7514.
- Chen, K.; Gan, Z.; Horstmeier, S.; White, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6669.
- Bodart, P.; Nagy, J. B.; Debras, G.; Gabelica, Z.; Jacobs, P. A. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5183.
- Debras, G.; Nagy, J. B.; Gabelica, Z.; Bodart, P.; Jacobs, P. A. *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 199.
- Schroeder, K. P.; Sauer, J. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6579.
- Amoureux, J. P.; Fernandez, C.; Steuernagel, S. *J. Magn. Reson. A* **1996**, *123*, 116.

(Lu, Y.)