

H-ZSM-5 分子筛上环己烯芳构化反应历程的理论研究

左士颖, 周丹红*, 任 珏, 王凤娇

辽宁师范大学化学化工学院功能材料化学研究所, 辽宁大连 116029

摘要: 基于 76T 簇模型, 采用量子力学和分子力学联合的 ONIOM2 (B3LYP/6-31G(d, p):UFF) 方法研究了 H-ZSM-5 分子筛上环己烯芳构化反应历程. 结果表明, 环己烯首先吸附在分子筛酸性位上, 与酸性质子共同脱除一个 H₂ 分子后, 在分子筛骨架氧上生成烷氧配合物中间体; 然后再脱质子得到环己二烯, 同时酸性位复原; 再经历脱氢和脱质子历程, 最后得到产物苯, 并吸附在复原的分子筛酸性位上. 计算得到脱氢的活化能依次为 279.64 和 260.21 kJ/mol, 脱质子的活化能依次为 74.64 和 59.14 kJ/mol. 所有脱氢反应都是吸热过程, 生成表面烷氧活性中间体, 随后的脱质子反应能垒较低, 而且是放热过程. 此外, 比较了环己烯在分子筛酸性位上的三个竞争反应, 即脱氢、质子化和氢交换反应的活化能垒, 证明环己烯优先发生脱氢反应.

关键词: H-ZSM-5 分子筛; 环己烯; 芳构化; 脱氢; 量子力学/分子力学

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2012-03-23. 接受日期: 2012-05-07.

*通讯联系人. 电话: (0411)82158088; 传真: (0411)84256858; 电子信箱: dhzhou@lnnu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20073058).

Theoretical Study of Reaction Mechanism of Cyclohexene Aromatization over H-ZSM-5 Zeolite

ZUO Shiyong, ZHOU Danhong*, REN Jue, WANG Fengjiao

Institute of Chemistry for Functionalized Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China

Abstract: By using the QM/MM hybrid ONIOM2 (B3LYP/6-31G(d,p):UFF) method, the dehydro-aromatization reaction of cyclohexene over H-ZSM-5 zeolite was studied. The calculation was based on the 76T cluster model with Al substituted at the T12 site. The results indicated that cyclohexene was adsorbed on the Brønsted acid (B-acid) site of H-ZSM-5 zeolite. The dehydrogenation reaction consisted of cleavage of a C-H bond by acidic proton. After release of dihydrogen, the carbonium moiety was bonded with the basic framework oxygen, resulting in surface cyclohexene alkoxide intermediate. Then the alkoxide released the proton to the framework oxygen which led to generation of B-acid site, and the produced cyclohexene was adsorbed on the B-acid site. After subsequent dehydrogenation and deprotonation steps, a benzene molecule was produced as final product. The activation energy for dehydrogenation steps was 279.64 and 260.21 kJ/mol, respectively, and the activation energy for deprotonation process was 74.64 and 59.14 kJ/mol, respectively. All dehydrogenation steps are endothermic to lead to surface alkoxide intermediates, and the subsequent deprotonation have lower energy barriers and are exothermic. In addition, the three competitive reactions of cyclohexene, i.e. protonation, hydrogen exchange, and dehydrogenation, were also compared. It was found that cyclohexene preferred to dehydrogenate with zeolite proton.

Key words: H-ZSM-5 zeolite; cyclohexene; aromatization; dehydrogenation; QM/MM

Received 23 March 2012. Accepted 7 May 2012.

*Corresponding author. Tel: +86-411-82158088; Fax: +86-411-84256858; E-mail: dhzhou@lnnu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20073058).

酸催化的烃转化反应 (如异构化、裂化、烷基化等) 是石化工业中非常重要的过程. 沸石具有较高

的催化活性、选择性和热力学稳定性, 因而广泛应用于石油化工领域^[1,2]. 大量研究表明, H-ZSM-5 分子

筛的特殊孔道结构和表面酸性位在烃类活化和芳构化过程中起到至关重要的作用. 这主要是由于 ZSM-5 分子筛具有二维孔道体系, 其孔口尺寸与苯分子的动力学直径 (0.6 nm) 相当, 具有良好的择形性. 例如, Mo/H-ZSM-5 分子筛在甲烷无氧芳构化反应中具有双功能催化作用^[3-5]; 在 Mo 活性中心上, 甲烷活化并偶合生成乙烯中间产物, 而乙烯转移到 Brønsted 酸中心上进一步脱氢芳构化生成苯. 该反应过程涉及到 C-C 键增长、骨架异构、脱质子和脱氢等历程, 但是其催化机理尚不清楚. 我们曾研究了 C2~C6 中间体的反应历程和机理^[6,7]. 结果表明, 乙烯聚合及环化后的中间产物是结合在分子筛骨架氧上的环己烷氧中间体, 后者进一步脱质子生成环己烯分子, 同时分子筛酸性位复原. 实验结果基本认同从甲烷到苯的中间产物是乙烯, 但是尚未检测到环己烯等中间产物. 前期理论研究表明, 乙烯低聚环化生成环己基表面烷氧, 然后脱质子得到环己烯; 本文则研究从环己烯生成最终产物苯的反应历程. 但是, 到目前为止, 关于环己烯在酸性分子筛上转化为苯和氢的完整的催化反应历程和机理尚未见报道.

众所周知, 分子筛中酸性质子的落位和强度决定了反应的方向和产物分布^[8,9]; 各种酸催化的反应中间体可能是碳正离子或结合在骨架氧上的表面烷氧配合物^[10]. 这取决于分子筛孔穴限域效应. 因此酸催化反应机理受到质子酸强度和骨架氧周围结构的共同影响^[11-13]. 在分子筛孔穴内部, 由表面曲率产生的特性导致分子筛骨架和位于它内部自由空间的分子具有非共价相互作用. 这些性质超越了分子水平而具有超分子的特性, 导致所谓限域效应, 它主要来自于反应物分子与分子筛内表面之间的范德华作用, 即在短程时表现为排斥力 (Pauli 斥力), 在远程时表现为吸引力 (色散作用). 限域效应可影响到择形和选择性吸附.

为了模拟沸石孔道结构, 并对活性中心的催化作用进行理论计算, 人们广泛采用量子力学和分子力学结合的 ONIOM 方法^[14-17] (our own N-layer integrated MO and MM method). 该法的特点是采用精确的量子力学方法处理催化活性中心及反应物分子等参与化学反应的区域, 而对活性中心周围的环境, 则可采用精确度稍低的量子力学方法、半经验方

法或分子力学来处理. ONIOM 方法在研究分子筛的结构和催化性能等方面已经得到成功的应用^[18-23]. Derouane 等^[24,25]的研究表明, 限域效应主要是范德华作用的结果. 因此采用 UFF 分子力场方法^[26]处理低层原子, 不仅可以反映分子筛孔壁对反应物种的限域效应, 也可弥补密度泛函计算不能描述色散作用的不足^[27].

本文主要研究环己烯在分子筛质子酸中心的脱氢而生成苯的完整芳构化反应历程和机理, 考察并比较了环己烯在分子筛酸性位上可能发生的三个竞争反应, 即脱氢、质子化和氢交换反应的活化能垒.

1 模型的选取和计算方法

1.1 模型的选取

在 ZSM-5 分子筛中, 酸性位最有可能在直孔道和正弦孔道交叉处的 T12 位^[28-32]. 为了考察分子筛酸性位上环己烯芳构化反应机理以及孔穴微环境对反应的影响, 我们以 O20-Al12-O24(H) 为酸性中心选取了 76T 的分子筛簇模型, 如图 1 所示. 该模型从 ZSM-5 分子筛的晶格结构^[33]中截取, 模型截断时形成的悬键都由氢原子饱和, Si-H 键长固定为 0.1460 nm, 其方向与先前 Si-O 键的一致. 图中球棍部分代表活性中心区域, 包含 11T 簇 [(SiO)₃SiOAlO(H)(OSi)₂OSi(OSi)₃], 棒形部分为包含孔穴的骨架区域.

1.2 计算方法

计算采用分为两层的 ONIOM 2 方法. 图 1 所示的 76T 簇模型的活性中心区域以及所有反应物归为高层, 用 B3LYP/6-31G(d,p) 方法计算; 其余部分

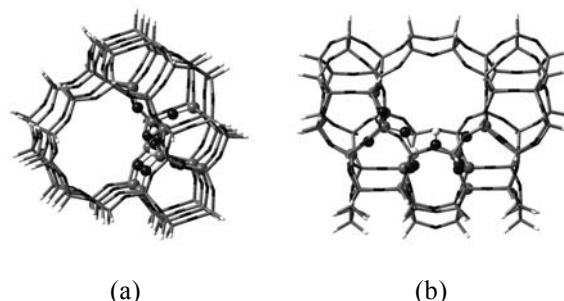


图 1 H-ZSM-5 分子筛 76T 簇模型

Fig. 1. 76T cluster model of H-ZSM-5 zeolite. (a) Top view from the straight channel; (b) Top view from the sinusoidal channel (ball and sticks represent the active center ascribed to high level area, and the stick mode represents the low level area).

被归为低层,由UFF分子力场的方法来描述.结构优化过程中,高层末端的Si和所有低层原子的迪卡尔坐标均被固定,而高层的其他原子松弛.几何结构优化判据为除固定原子所形成的虚频污染外没有虚频.过渡态结构优化的判据是除固定原子的虚频污染外,只有唯一的虚频与反应方向一致.所有计算都由Gaussian03程序中的ONIOM^[34]模块完成.

2 结果与讨论

H-ZSM-5分子筛上环己烯芳构化反应历程如图2表示.首先环己烯在分子筛质子酸位形成吸附配合物R,酸性质子进攻C=C双键相邻碳上的H,经过过渡态TS1,生成结合在分子筛骨架氧上的烷氧配合物Int1(ZO-C₆H₉);Int1脱质子到O1上,经过过渡态TS2而得到环己二烯,分子筛的酸性位复原并与环己二烯形成吸附配合物Int2(ZO-C₆H₈).Int2再与酸性质子共同脱一个H₂分子,经过过渡态TS3到环己二烯烷氧中间体Int3(ZO-C₆H₇);Int3再脱质子,经过过渡态TS4,最终生成产物苯,并吸附在复原的分子筛酸性位上.

由于分子筛酸性质子能够催化碳氢物的各种反

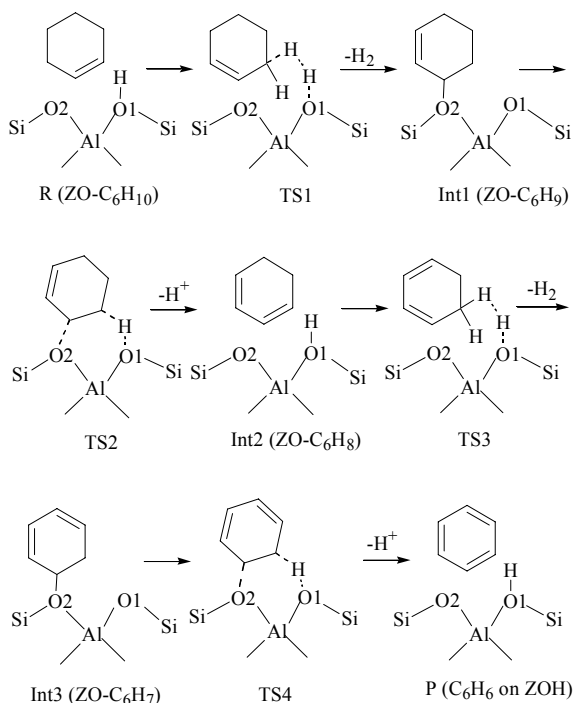


图2 H-ZSM-5分子筛上环己烯芳构化反应机理

Fig. 2. Reaction mechanism of cyclohexene aromatization over H-ZSM-5 zeolite. R—reactant; TS—transition state; Int—intermediate P—product.

应(包括烯烃质子化、脱氢、C-C键裂解、氢交换等),因此,我们首先考察了环己烯在分子筛酸性位上的三个可能的竞争反应,包括环己烯质子化生成环己基烷氧配合物,环己烯与分子筛的酸性质子作用进行氢交换,环己烯与分子筛的酸性质子作用脱氢.图3描述了这三个竞争反应的历程.以下分别进行讨论.

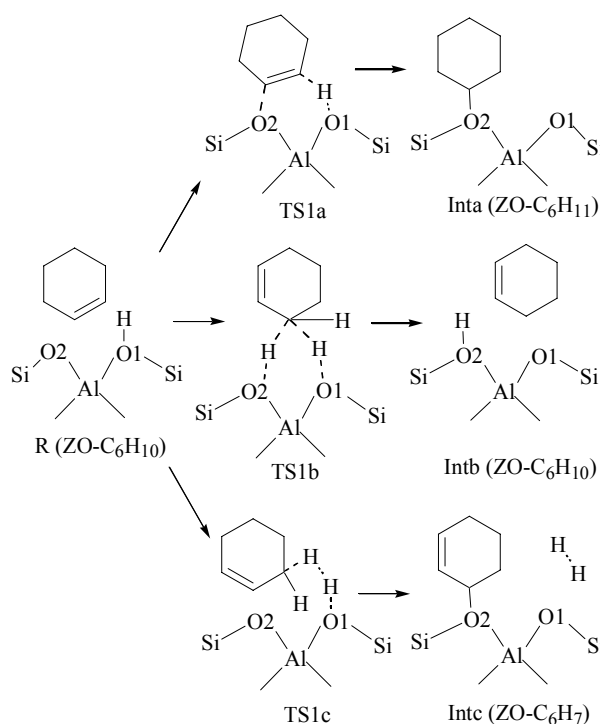


图3 环己烯的三个竞争反应

Fig. 3. Three competitive reactions of cyclohexene on B-acidic site

2.1 环己烯在分子筛酸性位上的三个竞争反应

2.1.1 质子化

在分子筛酸性位上,环己烯通过 π -氢键作用形成吸附配合物R.图4(a)是优化后吸附配合物的结构.可以看出,C=C双键垂直于H1-O1-Al平面,从而有利于形成 π -氢键.这与文献[27,35,36]结果一致.环己烯中C=C双键和B酸O1-H1键长都有所增加,表明吸附作用削弱了H1-O1和C=C双键,有利于环己烯质子化.图4(b)为理论计算得到的过渡态,呈六元环结构,C2-H1和O1-H1距离分别为0.1293和0.1607 nm,环己烯的C1=C2键从0.1335 nm伸长到0.1381 nm.过渡态只有一个虚频为 -948.45 cm^{-1} ,对应于H1→C2及C1→O2的伸缩振动模式.计算得到的环己烯质子化的活化能为

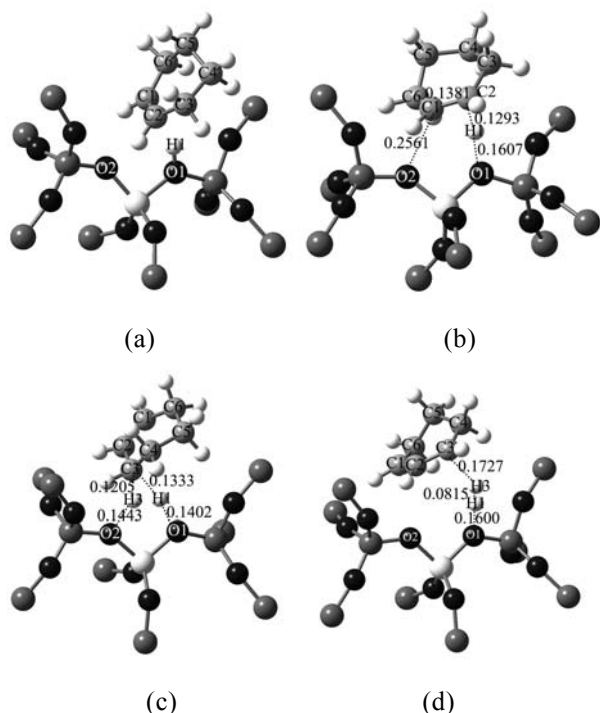


图 4 环己烯吸附配合物、质子化、氢交换和脱氢过渡态的结构

Fig. 4. Structures of cyclohexene adsorbed on the acid site of H-ZSM-5 (a), transition state of protonation of cyclohexene (b), transition state of hydrogen exchange of cyclohexene (c), and transition state of dehydrogenation of cyclohexene (d).

300.57 kJ/mol, 远大于 H-ZSM-5 分子筛上乙烯质子化的活化能 (108.87 kJ/mol)^[5]. 这主要是因为六员环 (H1–O1–Al–O2–C1–C2–@) 的过渡态结构中, C1–C2 键又处在环己烯的六元环中, 承受较大的张力, 因能量更高而更不稳定. 另外, 环己烯分子的体积较大, 与分子筛骨架原子之间的范德华作用更强, 受到更强的限域效应. Cuán 等^[37]应用 BLYP/DNP 方法计算了环己烯在 H-ZSM-5 分子筛上质子化过程, 他们分别采用 3T 和 10T 的簇模型, 得到的活化能分别是 150.54 和 179.03 kJ/mol, 明显低于本文结果. 这可能是由于所选择的酸性位、模型以及计算方法的差别所致.

2.1.2 氢交换

当分子筛酸性质子 H1 进攻环己烯中 β -碳 C3 时, 与 H3 发生氢交换. 在氢交换过程中, O1–H1 作为 B 酸提供一个质子, O2 作为 L 碱接受 C–H 键断裂的质子 H3. 理论计算得到的过渡态结构见图 4(c). C3–H1 和 O1–H1 距离分别为 0.1335 和 0.1402 nm, C3–H3 和 O2–H3 距离分别为 0.1205 和

0.1443 nm, 唯一的虚频为 -1255.01 cm^{-1} , 对应于 H1→C3 及 H3→O2 的伸缩振动模式. 这一步的活化能为 304.38 kJ/mol.

2.1.3 环己烯脱氢反应机理

当分子筛酸性质子直接进攻环己烯中 β -碳 C3 上的 H3 时, 形成 H···H 原子对, C3 由 sp^3 逐渐向 sp^2 转变, 最终靠近骨架氧 O2 形成 C3–O2 共价键, 形成表面环己烯基烷氧配合物. 优化后的过渡态结构如图 4(d) 所示. C1–C2–C3 几乎成平面, 环己烯的氢原子 H3 远离碳原子 C3, 从环己烯中的 0.1097 nm 伸长到 0.1727 nm, 分子筛的酸质子 H1 远离骨架氧原子 O1, 从分子筛中的 0.1000 nm 伸长到 0.1600 nm, 同时 H3 与 H1 之间的距离为 0.0815 nm, 趋向于生成氢分子. 唯一虚频 (-449.438 cm^{-1}) 对应于 H1↔H3 的伸缩振动. 计算得到的活化能垒为 279.64 kJ/mol. Furtado 等^[38]采用 5T 模型和 B3LYP/6-311G(d,p) 方法计算了异丁烷脱氢的活化能为 223.84 kJ/mol; Chu 等^[12]采用 8T 模型在 B3LYP/6-31G(d,p) 水平得到丙烷脱氢的活化能为 238 kJ/mol. 均略低于本文的结果. 通过对比可以发现, 无论是烯烃还是烷烃, 在分子筛酸性质子作用下, 脱氢的过渡态结构中都几乎形成氢分子, 而脱氢后的碳原子都由 sp^3 变为 sp^2 , 即碳正离子仅形成于过渡态. 由于活化能高, 脱氢反应需要在 748 K 以上进行^[39]; 而甲烷无氧芳构化的实验温度在 973 K^[3]. 因此, 我们通过理论计算预测的环己烯脱氢反应可在实验条件下进行.

环己烯的三个竞争反应的活化能 (ΔE_a) 和反应能 (ΔE_{rea}) 列于表 1. 可以看出, 脱氢反应的活化能最低, 说明环己烯在 B 酸性位上优先发生脱氢; 尽管得到的中间产物不稳定 (反应能较高), 但是由于下一步的脱质子过程的活化能更低 (见下文), 因此反应能够继续进行.

2.2 脱质子生成环己二烯

表 1 计算得到的环己烯三个竞争反应的活化能和反应能
Table 1 Calculated energy of cyclohexene in three competitive reaction processes

Reaction process	ΔE_a /(kJ/mol)	ΔE_{rea} /(kJ/mol)
Protonation	300.57	-22.47
Hydrogen exchange	304.38	44.77
Dehydrogenation	279.64	142.87

ΔE_a —activated energy; ΔE_{rea} —reaction energy.

环己烯在 B 酸性位上脱氢后生成活性中间体, 即结合在 O2 上的环己烯基烷氧配合物 Int1 (见图 5(a)), 中间体 Int1 脱质子的过渡态 TS2 (见图 5(b)). 其中 β -碳 C4 上的 H4 向碱性骨架氧 O1 转移, 唯一虚频为 -661.89 cm^{-1} , 对应于 H4 \rightarrow O1 及 C3 \rightarrow O2 的伸缩振动模式. C4-H4 和 O1-H4 距离分别为 0.1285 和 0.1439 nm, O2-C3 距离为 0.2583 nm, C3 与 C4 间由 0.1519 nm 缩短到 0.1390 nm, 趋向于形成 C3=C4 双键. 理论计算得到的活化能为 74.64 kJ/mol, 明显低于丁基烷氧配合物脱质子的活化能 (158.42 kJ/mol)^[7]. 这是由于环己烯脱质子时会形成共轭的大 π 键, 过渡态更稳定, 降低了活化能. 脱质子的产物是环己二烯, 同时分子筛接受质子使酸性位复原.

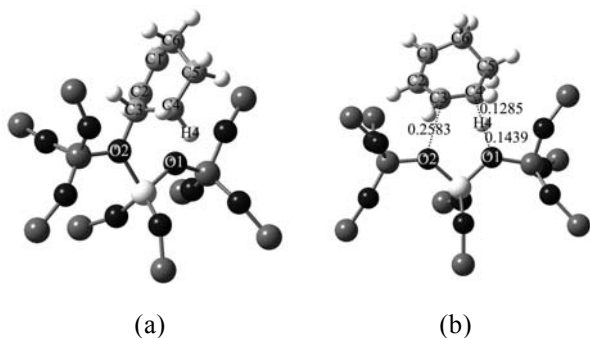


图 5 环己烯基烷氧配合物和脱质子过渡态的结构

Fig. 5. Structure of surface cyclohexene alkoxide intermediate (a) and transition state for deprotonation of Int1 (b).

2.3 环己二烯脱氢反应机理

由图 6(a) 可见, 环己二烯通过 π -氢键吸附在分子筛酸性位上 (Int2), 使得 O1-H1 键长从 0.0969 nm 略伸长到 0.0987 nm. 由于共轭双键的存在, 使

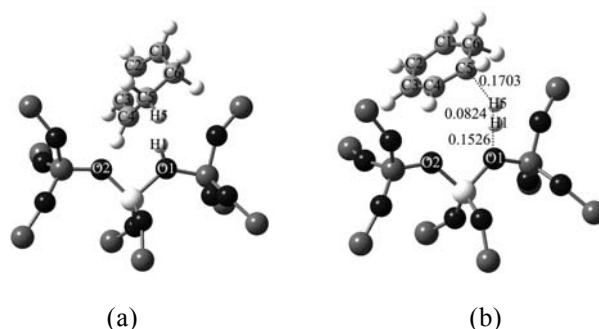


图 6 环己二烯吸附配合物和脱氢过渡态的结构

Fig. 6. Structure of cyclohexadiene adsorbed on the acid site of H-ZSM-5 (a) and transition state for dehydrogenation of Int2 (b).

C5-H5 键更加活泼, 分子筛上氢质子 H1 直接进攻 H5 原子, 形成过渡态 TS3 结构, 如图 6(b) 所示. 环己二烯的氢原子 H5 远离碳原子 C5, 距离由原来的 0.1095 nm 伸长到 0.1703 nm, 分子筛的酸质子 H1 远离骨架氧原子 O1, 从原来的 0.0987 nm 伸长到 0.1526 nm, 同时 H5 与 H1 之间的距离为 0.0824 nm, 趋向于生成氢分子. 该过渡态只有一个虚频为 -1518.54 cm^{-1} , 对应 H1 \leftrightarrow H5 的伸缩振动. 由于共轭双键的稳定作用, 脱氢过渡态结构呈碳正离子状态. 理论计算得到活化能为 260.21 kJ/mol, 略低于环己烯脱氢活化能 (279.64 kJ/mol). 生成活性中间体为结合在 O2 上的环己二烯基烷氧配合物 (Int3).

2.4 脱质子生成苯

环己二烯基烷氧配合物 (见图 7(a)) 将其 β -碳上的 H6 转移到碱性骨架氧 O1 上, 形成过渡态 TS4 的结构见图 7(b), 其唯一虚频 (-251.414 cm^{-1}) 对应于 H6 \rightarrow O1 的伸缩振动. C6-H6 和 O1-H6 距离分别为 0.1212 和 0.1751 nm, O2-C5 距离为 0.2498 nm, C5 与 C6 间由 0.1519 nm 缩短到 0.1423 nm, 趋

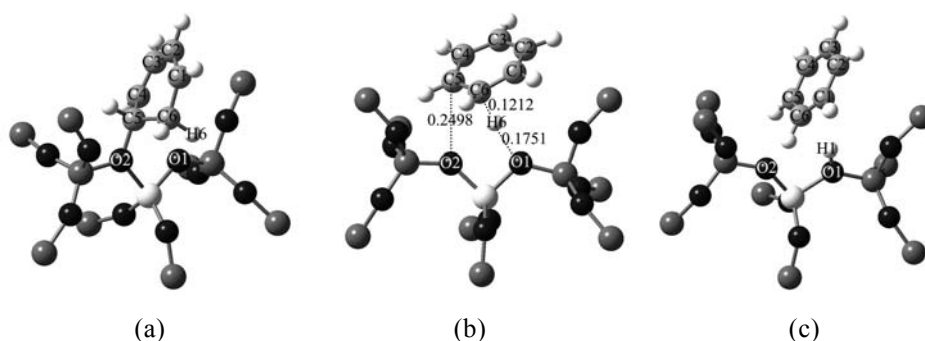


图 7 环己二烯基烷氧配合物、脱质子过渡态和苯吸附配合物的结构

Fig. 7. Structure of surface cyclohexene alkoxide Int3 (a), transition state for deprotonation of Int3 (b), and benzene adsorbed on zeolite acid site (c).

向于形成 C5=C6 双键. 理论计算得到的活化能为 59.14 kJ/mol, 低于环己烯基烷氧配合物脱质子的. 这是一个非常快速的反应过程. 脱质子后生成产物苯, 同时分子筛酸性位 O1-H1 复原, 如图 7(c) 所示. 至此完成环己烯在 H-ZSM-5 分子筛上的脱氢芳构化的完整历程.

整个反应历程的势能面示于图 8. 从整个反应历程来看, 环己烯在 H-ZSM-5 分子筛上 B 酸和 L 碱的双功能催化作用下, 反复地脱氢、脱质子, 直至生成最终产物苯. 比较各步反应活化能可以发现,

无论是脱质子还是脱氢, 活化能垒都随着不饱和碳原子数的增加而逐渐降低. 脱氢是整个反应历程的速度控制步骤, 活化能大约为 280 kJ/mol. 与 5T, 8T 模型上丙烷、异丁烷等较小分子的脱氢活化能高约 40 kJ/mol. 这可归因于较大分子的过渡态结构更不稳定, 另外孔穴的限域效应也有所贡献. ONIOM 计算结果发现, 分子筛骨架与反应物种之间的范德华作用导致环己烯吸附能降低 40 kJ/mol, 而脱氢过渡态的能量降低 20 kJ/mol. 这意味着孔穴限域效应导致脱氢活化能增加约 20 kJ/mol.

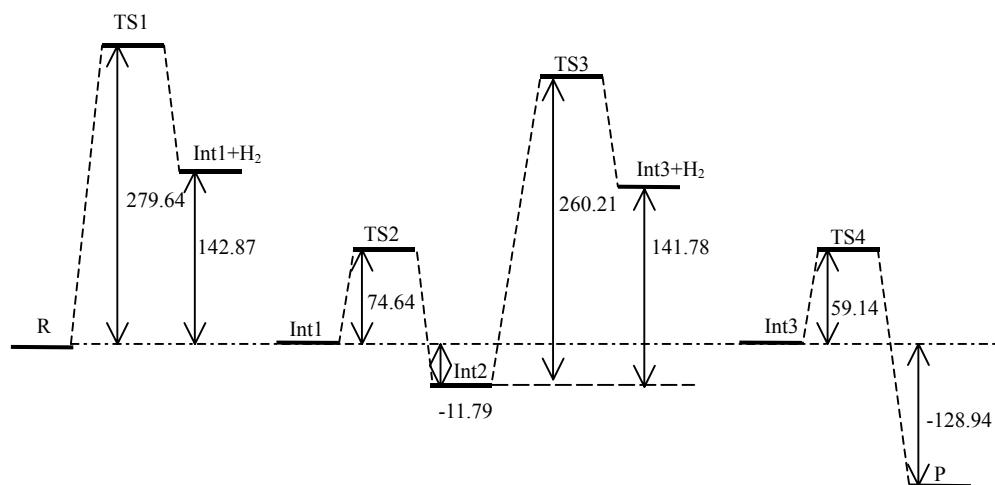


图 8 H-ZSM-5 上环己烯芳构化反应过程中的势能面

Fig. 8. Energy profiles for cyclohexene dehydro-aromatization over H-ZSM-5 zeolite (kJ/mol).

3 结论

基于 76T 簇模型应用 ONIOM2 (B3LYP/6-31G(d,p):UFF) 方法, 对 H-ZSM-5 分子筛上环己烯芳构化反应机理进行了理论计算. 结果表明, 环己烯在酸性质子作用下存在质子化与脱氢反应的竞争, 后者的活化能更低, 因此有利于芳构化反应的进行. 脱氢的过渡态结构包括几乎形成的氢分子和碳正离子; 但该碳正离子很容易与碱性骨架氧形成共价键结合的表面烷氧活性中间体, 然后再脱质子形成新的双键, 其中脱氢是控速步骤, 为吸热过程; 脱质子的反应能垒较低, 为放热过程. 随着 C6 环不饱和度的增加, 脱氢和脱质子过程都变得容易. 在整个反应过程中, 分子筛的 B 酸作为催化活性中心, 反复成为质子的给体和受体, 并与相邻的碱性骨架氧起协同作用. 计算得到的脱氢的活化能大约为

280 kJ/mol. 但分子筛孔穴的限域效应导致该活化能增高约 20 kJ/mol. 可以认为, 脱氢气过程的活化能较高的原因主要在于过渡态结构中有类氢的形成, 而脱氢后形成的碳正离子的稳定性以及分子筛孔穴限域效应的影响只占较小的比重. 因此, 提高分子筛酸性强度或者引入新的脱氢活性中心是提高脱氢速度、降低积炭的必要条件.

参 考 文 献

- 1 Corma A. *Chem Rev*, 1995, **95**: 559
- 2 Tukur N M, Al-Khattaf S. *Chem Eng Process*, 2005, **44**: 1257
- 3 Xu Y D, Shu Y Y, Liu S T, Huang J S, Guo X X. *Catal Lett*, 1995, **35**: 233
- 4 Solymosi F, Erdöhelyi A, Szöke A. *Catal Lett*, 1995, **32**: 43
- 5 邢双英, 周丹红, 曹亮, 李新. 催化学报 (Xing Sh Y, Zhou D H, Cao L, Li X. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 415
- 6 张佳, 周丹红, 倪丹. 催化学报 (Zhang J, Zhou D H, Ni

- D. *Chin J Catal*, 2008, **29**: 715
- 7 曹亮, 周丹红, 邢双英, 李新. 催化学报 (Cao L, Zhou D H, Xing Sh Y, Li X. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 645
- 8 Derouane E G, Fripiat J G. *J Phys Chem*, 1987, **91**: 145
- 9 Fripiat J G, Berger-Andre F, Andre J M, Deroane E G. *Zeolites*, 1983, **3**: 306
- 10 Rozanska X, van Santen R A, Hutschka F. *J Phys Chem B*, 2002, **106**: 4652
- 11 Chatterjee A, Bhattacharya D, Chatterjee M, Iwasaki T. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **32**: 189
- 12 Chu Y Y, Han B, Fang H J, Zheng A M, Deng F. *Microporous Mesoporous Mater*, 2012, **151**: 241
- 13 Zheng A M, Deng F, Liu Sh B. *Catal Today*, 2011, **164**: 40
- 14 Vreven T, Byun K S, Komáromi I, Dapprich S, Montgomery J A Jr, Morokuma K, Frisch M J. *J Chem Theory Comput*, 2006, **2**: 815
- 15 Maseras F, Morokuma K. *J Comput Chem*, 1995, **16**: 1170
- 16 Humbel S, Sieber S, Morokuma K. *J Chem Phys*, 1996, **105**: 1959
- 17 Vreven T, Morokuma K. *J Comput Chem*, 2000, **21**: 1419
- 18 Boronat M, Viruela P M, Corma A. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 3300
- 19 Joshi Y V, Thomson K T. *J Catal*, 2005, **230**: 440
- 20 Jansang B, Nanok T, Limtrakul J. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 12626
- 21 Rungsisirakun R, Jansang B, Pantu P, Limtrakul J. *J Mol Struct*, 2005, **733**: 239
- 22 李惊鸿, 周丹红, 任珏. 物理化学学报 (Li J H, Zhou D H, Ren J. *Acta Phys-Chim Sin*), 2011, **27**: 1393
- 23 Sun Y X, Yang J, Zhao L F, Dai J X, Sun H. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 5975
- 24 Derouane E G, Chang C D. *Microporous Mesoporous Mater*, 2000, **35-36**: 425
- 25 Derouane E G. *J Mol Catal A*, 1998, **134**: 29
- 26 Kasuriya S, Namuangruk S, Treesukol P, Tirtowidjojo M, Limtrakul J. *J Catal*, 2003, **219**: 320
- 27 Namuangruk S, Pantu P, Limtrakul J. *Chem Phys Chem*, 2005, **6**: 1333
- 28 Derouane E G, Fripiat J G. *Zeolites*, 1985, **5**: 165
- 29 Lonsinger S R, Chakraborty A K, Theodorou D N, Bell A T. *Catal Lett*, 1991, **11**: 209
- 30 Zheng X B, Blowers P. *J Phys Chem A*, 2006, **110**: 2455
- 31 Kazansky V B. *Catal Today*, 1999, **51**: 419
- 32 Chatterjee A, Vetrivel R. *Microporous Mesoporous Mater*, 1994, **3**: 211
- 33 Van Koningveld H, Van Bekkum H, Jansen J C. *Acta Crystallogr B*, 1987, **43**: 127
- 34 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A Jr, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, et al. Gaussian 03, Revision C.02 Ed. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2004
- 35 Panjan W, Limtrakul J. *J Mol Struct*, 2003, **654**: 35
- 36 Correa R J, Mota C J A. *PhysChemChemPhys*, 2002, **4**: 375
- 37 Cuán A, Martínez-Magadán J M, García-Cruz I, Galván M. *J Mol Catal A*, 2005, **236**: 194
- 38 Furtado E A, Milas I, Milam De Albuquerque Lins J O, Chaer Nascimento M A. *Phys Status Solid A*, 2001, **187**: 275
- 39 Gounder R, Iglesia E, *J Am Chem Soc*, 2009, **31**: 1958