

量子化学方法研究噻吩与过渡金属 M= (Mo, Pd, Sn) 的吸附行为

龙威

(南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 基于已有的实验基础上, 利用量子化学方法结合 Genecp 基组水平上研究了噻吩分子与 3 种过渡金属 M= (Mo, Pd, Sn) 的吸附微观行为。计算结果表明: 不同的过渡金属原子对噻吩分子的吸附存在着不同的吸附位, 过渡金属 Mo 吸附存在多种吸附位以 β 、 θ 位为主, 且吸附后能量分别降低了 328.795 kJ/mol 和 327.868 kJ/mol; 过渡金属 Pd 吸附以 δ 位为主, 吸附后能量降低了 380.654 kJ/mol; 过渡金属 Sn 吸附以 α 、 δ 位为主, 吸附后能量分别降低了 272.514 和 512.130 kJ/mol。吸附能量的计算应考虑零点能的校正, B3LYP 方法在构型优化和能量计算上均具有较高的精度和优势。

关键词: 噻吩裂解; 过渡金属; 量子化学; 吸附行为

中图分类号: O641

文献标志码: A

文章编号: 2095-008X(2015)03-0039-07

Adsorption behavior between thiophene and M= (Mo, Pd, Sn) by quantum chemistry method

LONG Wei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China)

Abstract: Based on the existing experiment, Gaussian 03 package to study the adsorption of microscopic behavior between thiophene molecule and three transition metals as M= (Mo, Pd, Sn) were used, which combine with the quantum chemistry method and the genecp basis set. It is showed that there are many different molecular adsorb patterns between the different transition metal atoms and thiophene. The transition metal Mo is given more priority to occur the β and θ adsorbing model, and the decreased energy was 328.795 and 327.868 kJ/mol respectively, transition metal Pd is given more priority to occur the δ adsorbing model, and the decreased energy as high as 380.654 kJ/mol; Transition metal Sn is given more priority to occur the α and δ adsorbing model, and the decreased energy was 272.514 and 512.130 kJ/mol respectively. The calculation of adsorption energy should consider the zero-point energy correction. Compared with other methods, B3LYP method is more advantage about optimization and energy calculation.

Key words: thiophene cracking; transition metal; quantum chemistry; adsorption behavior

收稿日期: 2015-06-15

基金项目: 衡阳市科技局基础研究资助项目 (2013KJ23)

作者简介: 龙威 (1983-), 男, 湖南湘潭人, 实验师, 博士研究生, 研究方向: 生物质加氢工艺和反应催化机理研究, E-mail: us-clw2013@yeah.net.

0 引言

石油作为传统的化石能源,在全球工业上具有不可替代的地位^[1]。石油的加工一直是科学研究的热点和难点,而清洁能源与环境保护越发受到全球人类的关注^[2],因而,如何深度加工化石能源,使它不会对环境造成污染是人类急需追求的化学工艺目标^[3]。工业革命时期,人类就已经大量利用化石能源导致过多的SO₂气体排放到大气而形成酸雨,严重地危害了地球上生物的生存,追溯其根源来自于含煤化合物的未妥善处理^[4]。含硫的化合物种类繁多,其脱硫工艺复杂无法统一化,导致含硫化合物的脱硫工艺一直未成熟,而环境保护、持续发展的人类生存要求需要重点研究含硫有机物的催化转化过程^[5]。

有机含硫化合物的脱硫是一个难题^[6],许多有机化合物中含有S原子的环状结构,其分子非常稳定,环内共轭效应十分强烈,常规的脱硫方法发挥不了作用。噻吩,作为有机含硫化合物的典型代表,在有机含硫化合物中占有很大的比例,它的分子又具有非常稳定的环状结构,其脱硫过程复杂。最近,过渡金属具有良好的催化性能引起了科学界的关注,通过过渡金属催化噻吩分子的脱硫,达到了良好的效果^[7]。

早在2008年,Yu等^[8]通过实验比较了Co/Ni/Mo负载在碳纳米管上对噻吩的催化性能,指出过渡金属Mo能发挥最佳活性;最近,Eduardo等^[9]通过实验表明过渡金属Mo掺杂在Ni中能发挥很强的催化噻吩脱硫的效果,指出过渡金属Mo是噻吩脱硫反应最佳的催化金属;而Zdeněk等^[10]则通过实验指出过渡金属Pd或Pd-Pt能对噻吩发挥良好的催化效应;Valeria等则提出过渡金属Pd-Au催化下加氢能较好地促进噻吩的脱硫;另外,Biswajit等^[11]通过实验发现了过渡金属Sn对噻吩的脱硫也可发挥很强的催化活性;我国的Zhang等^[12]也探究了ZnO作为载体上Mo,Pd,Sn等过渡金属均对噻吩的高效催化脱硫过程,提出了它们对噻吩的脱硫均具有较强的催化活性。其他过渡金属催化噻吩的脱硫过程,许多文献^[13-14]虽有报道,但其催化活性参差不齐,无法形成统一的脱硫机理。

通过总结过渡金属在噻吩的催化脱硫过程的实

验研究^[15],发现金属M=(Mo,Pd,Sn)相对于其他过渡金属具有理想的催化活性。由于噻吩自身有毒,且过渡金属价格昂贵,实验研究噻吩的催化效应具有较大的难度,笔者选择量子化学方法对过渡金属M=(Mo,Pd,Sn)与噻吩分子的吸附行为进行了研究。在此方面,虽也有相关报道,如郑柯文等^[16]用量子化学方法提出了噻吩容易在分子筛上形成带正碳离子的中间体,进而与烯烃加成发生脱硫反应生成己烯;徐坤等^[17]利用密度泛函理论提出了噻吩在 γ -Mo₂N(100)表面上加氢脱硫反应的机理,但这些理论研究比较片面且有所不足。基于笔者在这方面的研究基础和经历^[18-19],选择量子化学研究方法进行探究,通过计算探索3种不同的过渡金属原子对噻吩分子的具体吸附行为,可为进一步实验做科学合理的指引,具有重要的研究意义。

1 计算方法

首先采用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)中的B3LYP方法对噻吩与过渡金属M=(Mo,Sn,Pd)原子的吸附模型进行了研究,然后利用HF、MP2、CCSD等量化方法进行能量精度的验证计算。对于过渡金属原子,采用赝势基组lanl2dz,其它原子选择6-311+G(d,p)基组,计算过程中使用genecp方法将基组拟合。使用B3LYP方法对各物种进行了几何构型优化及频率分析,发现所有的振动频率均为正值,说明吸附前后的各物种是势能面上的极小点。为了能量的精确度,在频率分析的同时进行了零点能的校正,其校正因子取0.97,获得对应的不同的相对的能量大小数据,吸附的能量 $\Delta E_{\text{abs}} = (E_{\text{产物}} + E_{\text{zpc}}) - (E_{\text{反应物}} + E_{\text{zpc}})$,其中 $E_{\text{产物}}$ 为发生吸附后形成稳定中间体的能量, $E_{\text{反应物}}$ 为发生吸附前噻吩分子和过渡金属原子的能量之和, E_{zpc} 为零点能校正数值, ΔE 为考虑零点能校正后的相对能量,以上全部工作用Gaussian 03程序^[20]在南华大学的计算化学微型计算机上完成。

2 结果与讨论

2.1 吸附行为模型

含硫有机物的典型代表-噻吩分子有一个C₄-

S 环, 部分键长 (单位: \AA) 和键角 (单位: $^\circ$) 数据见图 1 (a), 分子中两侧 $\text{C}=\text{C}$ 双键的长度明显比 $\text{C}-\text{S}$ 键短 0.369 \AA , 这是 $\text{C}=\text{C}$ 双键的主要特征, 分子底部的 $\text{C}-\text{C}$ 单键键长比双键大了 0.04 \AA , 分子中 $\text{C}-\text{H}$ 键长约为 1.082 \AA , 分子中 9 个原子几乎在同一个平面上。分子中 $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ 夹角为 91.5° , 充分表明分子构型并不是正五边形, 分子中 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 键角数据较大且不对称, 表明分子具有一定的极性。图 1 (b) 为噻吩分子的 HOMO 分子轨道, 最低占据轨道的电子云主要集中在对称的双键上, 表明 $\text{C}=\text{C}$ 键上的电子密度较大, 可以提供电子发生亲电反应; 图 1 (c) 为噻吩分子的 LUMO 分子轨道, 表明环内各个原子的反键对分子的未占据空轨道均有较大贡献, $\text{C}-\text{H}$ 单键上也有空轨道, 这说明其分子环上原子均可以作为反应活性部位。表 1 中的 Mulliken 电荷布局表明, 噻吩分子环内的 S 原子带正电荷, 而 C 原子带负电荷, 其中离 S 原子近的碳原子带的负电荷多, 这说明分子内环有十分强烈的共轭电子效应。过渡金

属原子大都具有很多 $3d$ 空轨道, 而有些过渡金属原子的最外层轨道上单电子容易给出, 考虑到 S 原子上有孤对电子的作用, 设计了噻吩分子与过渡金属 $M = (\text{Mo}, \text{Pd}, \text{Sn})$ 的吸附结合模式, 见图 1 (d) 吸附模型中, α 位表示过渡金属 M 主要进攻 S 原子与之成键, β 位表示过渡金属 M 主要吸收 $\text{S}-\text{C}$ 键上的电子云, γ 位表示过渡金属 M 主要吸收右侧 $\text{C}=\text{C}$ 键上的电子云, δ 位表示过渡金属 M 主要进攻下部 $\text{C}-\text{C}$ 键, 可能是得到电子也可能是释放电子给 $\text{C}-\text{C}$ 键的反键空轨道, θ 位则表示过渡金属 M 是从环平面的垂直上方中心与环靠近, 由于噻吩的环状结构, 电子云可能出现了共轭效应, 这也是一种过渡金属 M 原子进攻噻吩分子的模式。分子中 H 原子与过渡金属表面的吸附也是存在的, 但是张连阳等^[21]做了详细的研究并已经报道, 故 H 原子与过渡金属 M 原子表面的吸附在此不再赘述。本文主要考虑过渡金属 M 吸附噻吩分子环的行为存在 4 种吸附位。

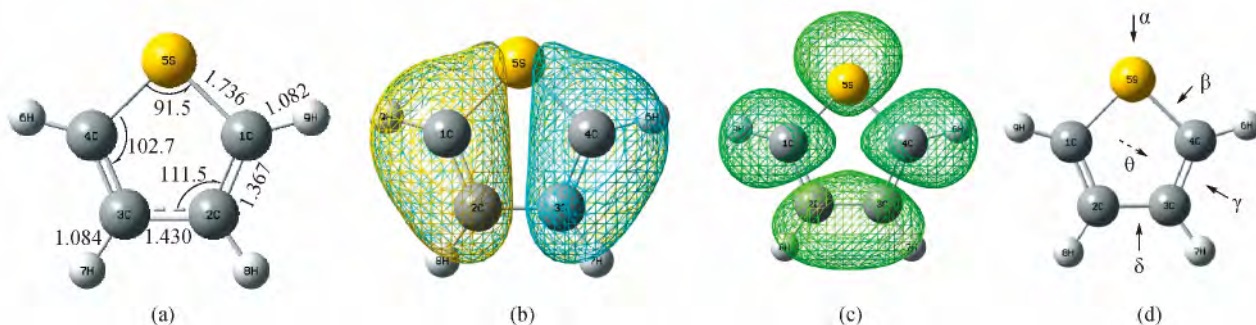


图 1 噻吩分子的几何结构、分子轨道、吸附模式图

Fig 1 Geometric parameters, molecular orbital and adsorption model of thiophene molecule

表 1 噻吩分子上的原子的 Mulliken 电荷布局

Table 1 The atomic Mulliken charge distribution of thiophene molecule

原子	Mulliken 电荷	原子	Mulliken 电荷
1C	-0.403 2	6H	0.187 0
2C	-0.181 4	7H	0.170 0
3C	-0.137 3	8H	0.151 4
4C	-0.376 5	9H	0.193 9
5S	0.396 1		

2.2 过渡金属 Mo 原子与噻吩的吸附行为

计算研究表明, 过渡金属 Mo 原子对噻吩分子

的吸附存在有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 θ 位等 5 种稳定的吸附模式, 它的核外电子排布为 $4d^5 5s^1$, $4d$ 轨道上有 5 个单电子, 其 d 轨道为半充满结构, 而 $5s$ 轨道上仅有的一个电子非常容易给出, 它与噻吩分子的结合方式较容易。因为过渡金属 Mo 原子半径较大, 与噻吩分子靠近时仍然受到较大的位阻效应。如图 2 所示, 发生 α 位吸附时, 过渡金属 Mo 与 S 原子的间距为 2.438 \AA , 同时 $\text{C}-\text{S}$ 键的键长拉长了 0.036 \AA , 而 $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ 夹角角度基本不变; 发生 β 位吸附时, 过渡金属 Mo 原子直接破坏了分子中的 $\text{C}-\text{S}$ 键, 此为强烈的给电子效应所导致; 发生 γ 位吸附时, 过渡金属 Mo 原子并未破坏分子环状结构, 而是与 C 原子成键, 由于它的 d 轨道半充满

结构导致它仍然可以与 H 原子成键；发生 δ 位吸附时的情况与发生 β 位吸附类似，这表明它容易破坏 C—C 单键而难进攻 C=C 双键；发生 θ 位吸附时，过渡金属 Mo 原子距离分子中 C 原子约 2.081 ~ 2.106 Å 处不等。此时，过渡金属 Mo 原子在噻

吩环分子的正上方，发生吸附作用后，噻吩中环分子的基本结构不变，而 C—C 键的键长均有所拉长至 1.443 Å，这说明过渡金属 Mo 原子不断向分子环靠近，巨大的斥力促使噻吩环呈现有所扩张的状态。

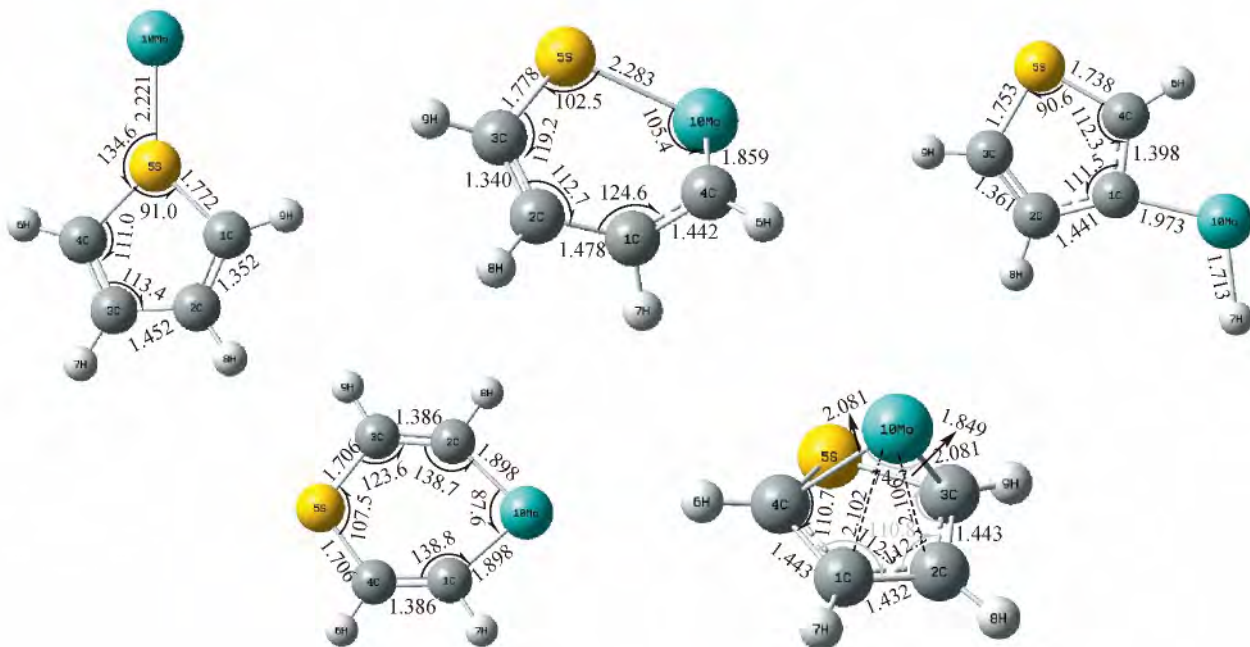


图 2 过渡金属 Mo 与噻吩吸附的 5 种模式

Fig 2 Five adsorb patterns between Mo and thiophene molecule

考虑了这 5 种种吸附位下的吸附能大小，将其能量数据列于表 2。不难发现，吸附后产物的能量均比反应物的能量低，其中 ΔE_{abs} 为未考虑零点能校正的吸附能数据， $\Delta E'_{abs}$ 为考虑零点能校正后的吸附能数据，而 ΔE 为两种模式下相对的能量大小。吸附能负值越大，表明吸附后整个体系越稳定。比较数值可知，B3LYP 方法计算的过渡金属 Mo 原子在 β 、 θ 位吸附噻吩分子后形成的体系较为

稳定，其能量比 α 位吸附位分别低 328.795 和 327.868 kJ/mol，表明过渡金属 Mo 比较适合在这两个方位吸附噻吩并发生催化裂解反应。为了进一步衡量能量的精度，以同样的几何构型在相同的基组水平上利用 HF、MP2、CCSD 等方法进行计算，相应的 ΔE 也列于表 2 中，与 B3LYP 方法计算的趋势基本一致。

表 2 过渡金属 Mo 与噻吩吸附的能量数据

Table 2 Energy of adsorption between Mo and thiophene molecule

吸附模式	$\Delta E_{abs} /$ kJ · (mol) ⁻¹	$\Delta E'_{abs} /$ kJ · (mol) ⁻¹	$\Delta E /$ kJ · (mol) ⁻¹	$\Delta E_{HF} /$ kJ · (mol) ⁻¹	$\Delta E_{MP2} /$ kJ · (mol) ⁻¹	$\Delta E_{CCSD} /$ kJ · (mol) ⁻¹
α 位	-563.120	-562.716	0.000	0.000	0.000	0.000
β 位	-885.475	-891.511	-328.795	-319.817	-326.020	-328.843
γ 位	-730.902	-746.408	-183.692	-181.092	-180.987	-180.076
δ 位	-713.411	-729.401	-166.685	-167.031	-163.921	-166.342
θ 位	-888.727	-890.583	-327.868	-325.243	-321.760	-326.051

2.3 过渡金属 Pd 原子与噻吩的吸附行为

计算研究表明, 过渡金属 Pd 原子对噻吩分子的吸附不同于 Mo, 笔者找到了 4 种模式, 即 β 、 γ 、 δ 、 θ 位, 但其稳定的吸附只有 δ 位一种。过渡金属 Pd 原子最外层电子排布是 $4d^{10}$, d 轨道上电子已呈现排满状态, 故过渡金属 Pd 原子反应活性较低。图 3 的几何结构表明: 过渡金属 Pd 原子从 β 、 γ 及 θ 位吸附噻吩分子时, 基本不会影响噻吩环的分子结构, 而 δ 位发生吸附时则破坏了噻吩分子的环状结构, C—C 键被过渡金属 Pd 原子打断而形成六元环的平面结构; 同样, 当发生 β 位和 θ 位吸附时, 过渡金属原子偏向了一边, 在分子环平面的上方或下方主要靠近了连接 S 原子的 C 原子

且与之成键, 这种不规则且不稳定的吸附主要是由于最外层没有容易给出的单电子的缘故导致。相关的吸附能数据见表 3, 发现仅有 δ 位发生吸附时能量有较大的降低, 说明它是稳定的吸附模式, 吸附后能量降低了 380.654 kJ/mol , 而其他位发生吸附后能量反而有所增加, 这可能是 S 原子的孤对电子对与过渡金属的 $4d$ 半充满电子轨道相抵制的缘故。为了进一步衡量能量的精度, 以同样的几何构型在相同的基组水平上利用 HF、MP2、CCSD 等方法进行计算, 获得的 ΔE 也列于表 3 中, 与 B3LYP 方法计算的趋势基本一致, 提高了计算的可信度。

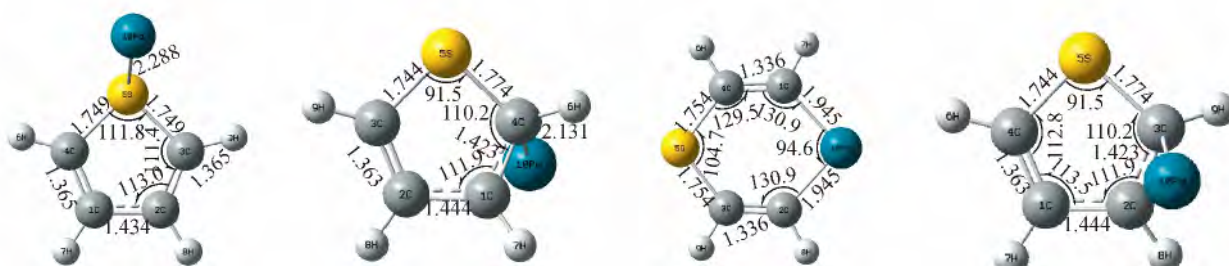


图 3 过渡金属 Pd 与噻吩吸附的 4 种模式图

Fig 3 Four adsorb patterns between Pd and thiophene molecule

表 3 过渡金属 Pd 与噻吩吸附的能量数据

Table 3 Energy of adsorption between Pd and thiophene molecule

吸附模式	$\Delta E_{\text{abs}} /$ $\text{kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$	$\Delta E'_{\text{abs}} /$ $\text{kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$	$\Delta E /$ $\text{kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$	$\Delta E_{\text{HF}} /$ $\text{kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$	$\Delta E_{\text{MP2}} /$ $\text{kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$	$\Delta E_{\text{CCSD}} /$ $\text{kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$
β 位	967.926	969.695	683.685	684.029	690.331	683.076
γ 位	312.105	313.042	27.032	26.987	25.031	27.009
δ 位	-373.754	-380.654	-666.664	-659.098	-661.703	-666.523
θ 位	285.062	286.010	0.000	0.000	0.000	0.000

2.4 过渡金属 Sn 原子与噻吩的吸附行为

计算研究表明, 过渡金属 Sn 原子对噻吩分子的吸附存在有 4 种模式, 即 α 、 β 、 δ 、 θ 位, 但其稳定的吸附只有 α 、 δ 位两种。由于过渡金属原子的最外层轨道上电子排布是 $4d^{10}5s^25p^2$, 可以给出 4 个电子, 故过渡金属 Sn 原子给出电子与噻吩分子发生吸附的能力较强。除了 γ 位与 C=C 双键的吸附行为以外, 过渡金属 Sn 原子能较好地与噻吩分子发生吸附有成键的趋势。图 4 的几何结构表明: 过渡金属 Sn 原子从 α 和 θ 位吸附噻吩分子时,

基本不会影响噻吩环的分子结构, 与前面不同的是 α 位上的过渡金属 Sn 原子并不是与噻吩环同平面, 而 δ 位方向的吸附使噻吩分子的环状结构得到一定的扭曲。另一方面, 由于 Sn 原子的 $5p$ 轨道上已经有 2 个电子, 无法同时接受 2 个电子, 故不能与 S 原子稳定成键, 故 α 位的吸附中 Sn—S 间距为 2.580 \AA ; β 位不稳定的吸附模式图表明, 过渡金属 Sn 是从噻吩环背面靠近, 同时与两个 C 原子成键, 同时排斥了 S 原子使得噻吩环不再是平面结构而发生了扭曲, 这种吸附较难发生; δ 位吸附模

式图表明,同上述两种过渡金属原子一样,Sn也可以进攻C—C单键,从而破坏了噻吩的分子结构;发生 θ 位吸附时,过渡金属Sn原子距离分子中C原子约2.373~2.453 Å处不等,这表明过渡金属Sn原子在噻吩环分子的正上方,发生吸附作用后,噻吩中环分子的基本结构不变,而C—C键的键长稍有拉长。4种吸附模式的能量数据见表4, α 和 δ 位吸附的能量数据为负值,表明它们发生两种吸附位分子稳定性增强,发生 δ 位吸附后能量下

降数据最大,高达512.130 kJ/mol, β 和 θ 位的吸附则是不稳定的吸附,因为其体系的能量均有所增加,由于位阻效应, β 位吸附后体系的能量升高最大,表明此种模式最不稳定。为了进一步衡量能量的精度,以同样的几何构型在相同的基组水平上利用HF、MP2、CCSD等方法进行计算,获得的 ΔE 也列于表4中,与B3LYP方法计算的趋势基本一致,提高了计算的可信度。

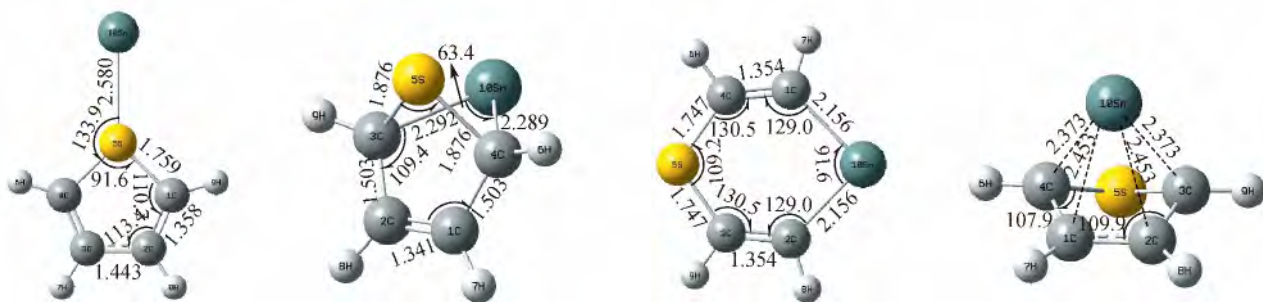


图 4 过渡金属 Sn 与噻吩吸附的 4 种模式图

Fig 4 Four adsorb patterns between Sn and thiophene molecule

表 4 过渡金属 Sn 与噻吩吸附的能量数据

Table 4 Energy of adsorption between Sn and thiophene molecule

吸附模式	$\Delta E_{abs} /$ kJ · (mol) ⁻¹	$\Delta E'_{abs} /$ kJ · (mol) ⁻¹	$\Delta E /$ kJ · (mol) ⁻¹	$\Delta E_{HF} /$ kJ · (mol) ⁻¹	$\Delta E_{MP2} /$ kJ · (mol) ⁻¹	$\Delta E_{CCSD} /$ kJ · (mol) ⁻¹
α 位	-272.952	-272.514	-1 018.500	-1 016.323	-1 015.684	-1 018.492
β 位	1 836.902	1 835.316	1 089.330	1 086.465	1 081.036	1 089.292
δ 位	-507.488	-512.130	-1 258.116	-1 257.045	-1 255.340	-1 258.099
θ 位	747.054	745.986	0.000	0.000	0.000	0.000

3 结 论

通过对 3 种过渡金属 M=(Mo, Pd, Sn)对噻吩分子吸附模型的量化计算研究,发现了不同的过渡金属存在不同的吸附模式,通过比较各个吸附模式的能量数据大小关系,找到了不同金属吸附的最佳稳定吸附位,对反应机理的进一步研究具有积极的促进意义:

1) 过渡金属 Mo 原子有 5 种吸附位,且每种吸附发生后体系能量均有所下降,但过渡金属 Pd、Sn 仅存在有少量吸附位,能量数据表明它们分别只有一种和两种稳定的吸附模式。

2) 过渡金属 Mo 原子吸附噻吩分子的位置以

β 、 θ 位为主,其吸附后能量分别降低了328.795和327.868 kJ/mol;过渡金属 Pd 原子吸附噻吩分子的位置以 δ 位为主,其吸附后能量降低了380.654 kJ/mol;过渡金属 Sn 吸附噻吩分子的位置以 α 、 δ 位为主,其吸附后能量分别降低了272.514和512.130 kJ/mol,吸附后体系能量降低才为稳定的吸附行为。

3) 过渡金属 Mo 原子对噻吩吸附位较多,表明它与噻吩分子反应活性更大,能以不同的方位吸附噻吩分子进而发生催化开环脱硫,这与相关实验文献^[9,12]报道相一致。

4) 吸附能计算时应考虑零点能校正的因素影响,未考虑零点能校正的吸附能量偏差较大,这是在量化计算中能量叠加中着重考虑且应消除的误

差。相对其他方法, B3LYP 方法在构型优化和能量计算上均具有较高的精度和优势, CCSD 方法与 B3LYP 方法计算的能量数据相近。

参考文献:

- [1] Baeza P, Aguila G, Vargas G, et al. Adsorption of thiophene and dibenzothiophene on highly dispersed Cu/ZrO₂ absorbents [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111-112: 133-140.
- [2] Saha B, Sengupta S. Influence of different hydrocarbon components in fuel on the oxidative desulfurisation of thiophene: Deactivation of catalyst [J]. *Fuel*, 2015, 150 (15): 679-686.
- [3] Potapenko O, Doronin V P, Sorokina T P, et al. Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012: 117-118.
- [4] Bezverkhyy L, Ryzhikov A, Gadacz G, et al. Kinetics of thiophene reactive adsorption on Ni/SiO₂ and Ni/ZnO [J]. *Catalysis Today*, 2008, 130 (1): 199-205.
- [5] Dong Kunming, Ma Xiaoming, Zhang Hongbin, et al. Novel MWCNT-Support for Co-Mo Sulfide Catalyst in HDS of Thiophene and HDN of Pyrrole. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2006, 15 (1): 28-37.
- [6] Pawelec B, Mariscal R, Navarro R M, et al. Simultaneous 1-pentene hydroisomerisation and thiophene hydrodesulphurisation over sulphided Ni/FAU and Ni/ZSM-5 catalysts [J]. *Applied Catalysts A: GENERAL*, 2004, 262 (2): 155-166.
- [7] Oleg V P, Vladimir P D, Tatyana P S, et al. Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 117-118 (3): 177-184.
- [8] Yu Zhixin, Lars Erik F, Kjell M, et al. Hydrodesulfurization of thiophene on carbon nanofiber supported Co/Ni/Mo catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84 (3-4): 482-489.
- [9] Eduardo P B, Alexandre B F, Alano V S N, et al. Incorporation of the precursors of Mo and Ni oxides directly into the reaction mixture of sol-gel prepared γ -Al₂O₃-ZrO₂ supports-Evaluation of the sulfided catalysts in the thiophene hydrodesulfurization [J]. *Catalysis Today*, 2015, 246 (3): 184-190.
- [10] Zdeněk V, Hana K, Luděk K, et al. Effect of preparation of Pd and Pd-Pt catalysts from acid leached silica-alumina on their activity in HDS of thiophene and benzothiophene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 108-109 (10): 152-160.
- [11] Biswajit S, Sonali S. Influence of different hydrocarbon components in fuel on the oxidative desulfurisation of thiophene: Deactivation of catalyst [J]. *Fuel*, 2015, 150 (6): 679-686.
- [12] Zhang Jingcheng, Liu Yunqi, Tian Shuang, et al. Reactive adsorption of thiophene on Ni/ZnO adsorbent: Effect of ZnO textural structure on the desulfurization activity [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, 19 (3): 327-332.
- [13] Valeria L P, Maria L T, Anna M V. Pd and PdAu catalysts supported over 3-MPTES grafted HMS used in the HDS of thiophene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 119-120 (5): 248-255.
- [14] Jose N, Sengupta S, Basu J K. Optimization of oxidative desulfurization of thiophene using Cu/titanium silicate-1 by box-behnken design [J]. *Fuel*, 2011, 90 (2): 626-632.
- [15] 龙威, 颜雪明. 过渡金属在石油脱硫技术中的催化作用 [J]. *佛山科学技术学院学报: 自然科学版*, 2013, 31 (4): 22-29.
- [16] 郑柯文, 高金森, 徐春明. 噻吩催化劣化脱硫机理的量子化学分析 [J]. *化工学报*, 2004, 55 (1): 87-90.
- [17] 徐坤, 冯杰, 褚绮, 等. 噻吩在 γ -Mo₂N (100) 表面上加氢脱硫反应的密度泛函理论研究 [J]. *物理化学学报*, 2014, 30 (11): 2063-2070.
- [18] 徐文媛, 龙威, 杜瑞焕. 镍基上 CH₄ 脱氢与超临界 CO₂ 重整的量化计算 [J]. *化学通报*, 2011, 74 (8): 732-736.
- [19] 龙威, 颜雪明, 陈仲清. BiOX (X = F, Cl, Br, I) 的溶剂效应、电子结构和光学性质 [J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2013, 30 (5): 635-641.
- [20] Malick D K, Petersson G A, Montgomery Jr J A. Transition states for chemical reactions I: Geometry and classical barrier height [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1998, 108 (104): 5704-5713.
- [21] 张连阳, 施炜, 夏盛杰, 等. Au/Pd (111) 双金属表面催化噻吩加氢脱硫的反应机理 [J]. *物理化学学报*, 2014, 30 (10): 1847-1854.