[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201407141

www.whxb.pku.edu.cn

Au/Pd(111)双金属表面催化噻吩加氢脱硫的反应机理

张连阳 施 炜 夏盛杰 倪哲明*

(浙江工业大学化学工程学院, 先进催化材料实验室, 杭州 310032)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)计算了Pd(111)表面含有 N ($N=1-4$)个Au原子数目时的表面形成能, 选取最优构型进一步研究了噻吩在Au/Pd(111)双金属表面的吸附模式及加氢脱硫反应过程. 结果表明: 当Pd(111)表面含有1个Au原子时, 其形成能最低. 在Au/Pd(111)双金属表面噻吩初始吸附于Pd-Hcp-30°位时, 其构型最稳定. 在各加氢脱硫过程中, 反应总体均放出热量. 对于直接脱硫机理, 其所需活化能较低, 但脱硫产物较难控制; 对于间接脱硫机理, 反应最有可能按照顺式加氢方式进行, C—S键断裂开环时所需活化能最高, 是反应的限速步骤. 此外, 与单一Au(111)面及Pd(111)面相比, Au/Pd(111)双金属表面限速步骤的反应能垒最低, 表明AuPd双金属催化剂比Au、Pd单金属催化剂更有利于噻吩加氢脱硫反应的进行.

关键词: 密度泛函理论; 噻吩; Au/Pd(111)双金属表面; 吸附; 加氢脱硫

中图分类号: O641

Hydrodesulfurization Mechanisms of Thiophene Catalyzed by Au/Pd(111) Bimetallic Surface

ZHANG Lian-Yang SHI Wei XIA Sheng-Jie NI Zhe-Ming*

(Laboratory of Advanced Catalytic Materials, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China)

Abstract: The formation energy of different ensembles on Pd(111) surfaces containing N ($N=1-4$) Au atoms were investigated using a density functional theory model. The best model for exploring the adsorption of thiophene was selected, and the mechanism of competitive hydrodesulfurization on a Au/Pd(111) bimetallic surface was investigated. The results showed that Au/Pd(111) has the lowest formation energy, and adsorption at the hexagonal close-packed site is most stable when the thiophene plane is tilted at 30° to the Au/Pd(111) bimetallic surface with S atom. The reactions are exothermic, and desulfurization can be either direct or indirect. The direct desulfurization pathway has a low activation energy, but it is difficult to control the products. The indirect desulfurization pathway is the best fit for the *cis*-hydrogenation process; C—S cleavage has the highest reaction energy barrier, and is the rate-determining step. The activation energy barrier of the rate-determining step on Au/Pd(111) is lower than those on Au(111) and Pd(111). This indicates that bimetallic AuPd is more active than single Au and Pd in the hydrodesulfurization of thiophene.

Key Words: Density functional theory; Thiophene; Au/Pd(111) bimetallic surface; Adsorption; Hydrodesulfurization

1 引言

噻吩是燃油的基本成分之一, 其燃烧后产生的硫化物是造成酸雨的主要因素. 近年来, 世界各国

对燃料油中的硫含量排放标准越来越严格, 因此, 噻吩脱硫是当前炼油行业所面临的重要挑战. 现如今, 加氢脱硫技术被广泛应用于噻吩脱硫反应中,

Received: June 3, 2014; Revised: July 11, 2014; Published on Web: July 14, 2014.

*Corresponding author. Email: jchx@zjut.edu.cn; Tel: +86-13858123256

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

催化剂不同对脱硫效果影响较大. 传统的加氢脱硫催化剂(负载型 Co-Mo 或 Ni-W 等)虽然具有良好的加氢脱硫活性, 但存在着硫化物相烧结, 易结炭失活等缺陷.¹⁻⁴

最新研究表明, AuPd 双金属是一类新型的催化剂, 在 Pd 催化剂中加入 Au 组分可改善其电子效应和几何构型, 生成双金属混合位, 从而增强催化剂的抗硫活性, 进而提高其催化性能.⁵⁻⁸ Gu 等⁹将 AuPd 双金属催化剂用于肉桂醛选择性加氢制备苯丙醛, 发现其转化率和选择性分别高达 100% 和 96.2%; Arai 等¹⁰比较了 Au、Pd、AuPd 对正庚炔选择性加氢的催化活性, 得出 AuPd 双金属催化剂效果最佳; Suo 等¹¹将 AuPd 双金属催化剂用于噻吩加氢脱硫反应, 发现 AuPd 双金属催化剂综合了 Au 和 Pd 单金属催化剂的优点, 具有良好的催化活性及抗硫性能. Wu 等¹²用第一性原理研究了 Pd、AuPd 对 CO 氧化的催化活性, 研究表明 AuPd 双金属结合了 Au 的配位效应及 Pd 的应变效应, 具有更高的催化活性.

目前, 理论上对于噻吩催化加氢的研究主要集中在 Rh、Au、Pt、Pd 等单金属催化剂上,¹³⁻¹⁹ Chen 等¹³研究了噻吩在 Rh(111)面的吸附及直接脱硫过程, 发现吸附后噻吩的芳香性遭到破坏, S 原子脱去步骤为限速步骤. Zhu 等¹⁴研究了噻吩在 Pt(110)面、Pt(111)面催化下的直接脱硫反应, 发现 Pt(110)催化活性更高. 本课题组¹⁵曾计算了噻吩在 Au(111)面上加氢脱硫的不同反应路径, 结果表明噻吩加氢最可能按照异构脱硫机理进行, 且 S 原子的脱除为限速步骤. 但噻吩在双金属表面的吸附及加氢脱硫的机理尚未见报道. 在已有的实验基础上,¹¹本文拟用密度泛函理论(DFT)研究噻吩在 Au/Pd(111)双金属表面的吸附及加氢脱硫过程, 得出最佳反应路径, 为 AuPd 双金属加氢脱硫催化剂的设计及后续相关实验研究提供理论依据.

2 计算模型和方法

本文选择了低覆盖率(1/16)*p*(4×4)的周期性三层平板模型模拟 Au/Pd(111)双金属表面. 为避免平板间发生镜像作用, 选取真空层厚度为 1.0 nm, 平板和真空层构成一个超单元, 从而在空间中周期性重复. 考虑到表面弛豫, 固定底层原子, 上两层金属原子及噻吩分子可以自由移动.

所有的计算均采用 Materials Studio 5.5 软件包

中的 Dmol³ 模块完成,²⁰ 采用密度泛函理论进行计算. 原子核处理方法采用密度泛函半核芯赝势(DSPP), 价电子波函数采用双数值基加轨道极化函数(DNP)展开. 电子间交换相关势采用广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 函数来描述;²¹ Brillouinzone 积分的 Monkhorst-Pack 网格参数设为 Medium, Methfessel-Paxton smearing 设置为 0.005 Ha. 计算过程中自旋极化作用很小, 可忽略不计.²² 结构优化时以能量差异小于 5×10^{-4} eV, 原子位移小于 5×10^{-4} nm, 每个原子上的力小于 $0.01 \text{ nm} \cdot \text{eV}^{-1}$ 为判据. 采用上述方法对各反应的反应物和产物进行结构优化, 将优化后得到的稳定构型分别作为反应的初态和终态, 采用完全线性同步和二次同步变换 Complete-LST/QST 方法²³搜索各基元反应的过渡态, 并通过振动分析确认优化结构为过渡态(唯一虚频).

本文构建了包含有 N ($N \leq 4$) 个 Au 原子的 Pd(111)面, 如图 1 所示. 现定义计算模型的形成能 E_f 为: $E_f = [E_{\text{Au/Pd(111)}} - E_{\text{Pd-slab}} + N_{\text{Au}} \times (E_{\text{Pd-bulk}} - E_{\text{Au-atom}})] / N_{\text{Au}}$. 其中 $E_{\text{Au/Pd(111)}}$ 代表 Au/Pd(111)表面的总能量, $E_{\text{Pd-slab}}$ 代表纯 Pd(111)面的能量, $E_{\text{Pd-bulk}}$ 代表体相中每个 Pd 原子的能量, $E_{\text{Au-atom}}$ 代表独立 Au 原子的能量, N_{Au} 代表合金表面 Au 原子的个数. 表 1 列出了各构型的形成能, 通过比较表 1 数据可以发现以下特征: (1) 随着 Pd(111)表面 Au 原子个数的增加, 其形成能逐渐增大, 当 Au 原子数目为 1 时, 形成能最低; (2) 对于相同 Au 原子数目的 Pd(111)面, Au 原子排布越分散, 其形成能越低. 因此, 本文选择了包含有单个 Au 原子的 Pd(111)面作为噻吩吸附及加氢脱硫过程的底物模型. 该模型表面存在五种常见吸附位: 顶位(Top), 桥位(Bridge), 六角密积(Hcp), 面心立方(Fcc)和空穴位(Hol), 图 2 列出了优化后 Au/Pd(111)面的俯视图, 侧视图以及相应吸附位.

3 结果与讨论

3.1 噻吩在 Au/Pd(111)面的吸附

吸附能(E_{ads})是指吸附前后体系中各物质总能量的变化, 其符号和大小分别反映了发生吸附的可能性和吸附的程度. 现根据计算模型将 E_{ads} 定义为: $E_{\text{ads}} = E_{\text{thiophene/surface}} - (E_{\text{thiophene}} + E_{\text{surface}})$, 其中 $E_{\text{thiophene/surface}}$ 为噻吩分子吸附后体系的总能量, $E_{\text{thiophene}}$ 和 E_{surface} 分别表示吸附前噻吩分子的能量和合金表面的总能量. 在本课题组研究基础上,¹⁵ 噻吩在 Au(111)表面平行吸

图1 Au/Pd(111)表面的不同构型
Fig.1 Different configurations of Au/Pd(111) surfaces

表1 不同构型的形成能(E_f)

Table 1 Formation energies (E_f) of different configurations					
Model	$E_f/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Model	$E_f/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Model	$E_f/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Au/Pd(111)	35.7	Au ₃ /Pd(111)-a	60.0	Au ₄ /Pd(111)-a	84.2
Au ₂ /Pd(111)-a	38.3	Au ₃ /Pd(111)-b	60.6	Au ₄ /Pd(111)-b	81.0
Au ₂ /Pd(111)-b	36.9	Au ₃ /Pd(111)-c	59.4	Au ₄ /Pd(111)-c	82.5

附模式较垂直吸附模式更稳定,且平行吸附模式下Top位比其他位置更稳定,因此在Au原子表面只探讨了Top(0°, 30°, 60°)位的3种不同吸附构型;在Pd原子表面探讨了Top(0°, 30°, 60°), Hcp(0°, 30°, 60°), Fcc(0°, 30°, 60°)及Bridge(0°, 30°, 60°)位共12种不同吸附构型;在Au-Pd处探讨了噻吩在Bridge(0°, 30°, 60°)位和Hol(0°, 30°, 60°)位共6种不同吸

附构型,从而共计算了21种吸附构型.优化后比较其吸附能,发现噻吩初始吸附于Pd-Hcp-30°位时的吸附能最大,为-145.2 kJ·mol⁻¹,如图3所示.

表2列出了噻吩在Au/Pd(111)表面最佳吸附模型的吸附能和结构参数.由表2可知,计算得到的自由态噻吩键长布居与实验值²⁴相吻合,进一步说明本文计算方法是合理可靠的.吸附后噻吩环中各键

图2 Au/Pd(111)双金属表面平板模型的俯视图(A)和侧视图(B)
Fig.2 Top (A) and side (B) views of Au/Pd(111) bimetallic surface slab models
Five representative surface sites (Top, Hcp, Fcc, Bridge, and Hol sites) are indicated in the figure (A).

图3 噻吩分子结构(A)及其在 Au/Pd(111)双金属表面最佳吸附模型的俯视图(B)及侧视图(C)

Fig.3 Structure of thiophene (A); top (B) and side (C) views of its most stable adsorption configuration on Au/Pd(111) bimetallic surface

表2 噻吩分子在 Au/Pd(111)双金属表面最佳吸附模型的吸附能(E_{ads})和结构参数

Table 2 Adsorption energy (E_{ads}) and structure parameters of the most stable adsorption configuration of thiophene molecule on Au/Pd(111) bimetallic surface

Model	$E_{\text{ads}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	d_1/nm	d_2/nm	d_3/nm	d_4/nm	d_5/nm
thiophene (experiment) ²⁴	—	0.1730	0.1370	0.1420	0.1370	0.1730
thiophene (simulation)	—	0.1727	0.1373	0.142/2	0.1373	0.1729
thiophene/Au/Pd(111)	-145.2	0.1815	0.1448	0.1375	0.1449	0.1816
$\Delta d/\text{nm}$	—	0.0088	0.0075	0.0047	0.0076	0.0087

$$\Delta d = |d_{\text{thiophene/Au/Pd(111)}} - d_{\text{thiophene(simulation)}}|$$

键长均增大, 噻吩环整体能量降低, 其中 C—S 键 (d_1 , d_5) 形变程度最大, 说明 H 最有可能先进攻噻吩的 α -C.

3.2 噻吩加氢脱硫反应机理

已有的研究结果^{14,15,25-27}表明, 噻吩加氢脱硫存在两种途径, 一是表面活化的 H 直接使 C—S 键断裂脱硫形成丁二烯和硫; 二是噻吩先加氢形成四氢噻吩, 然后发生 C—S 键断裂脱硫形成正丁烷和硫(如图 4 所示). 对于不同反应机理, 其主要区别在于不同加氢位置对脱硫反应难易程度的影响. 因此, 本文在此基础上提出了如图 4 所示的直接加氢脱硫

(F)和间接加氢脱硫(A—E)两大类共 6 种可能的反应机理.

将 6 种反应机理中各主要基元反应的反应物和产物进行结构优化, 并分别将优化后的稳定构型作为反应初态(IS)和终态(FS), 进行过渡态(TS)搜索. 表 3 列出了各主要基元反应的活化能 E_a 和反应能量变化 ΔE .

3.2.1 间接脱硫

对于反应 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}^*$ (1), 计算了 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, H 和 $\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}$ 在 Au/Pd(111) 表面的优势吸附构型. 优化后游离态的 H 依旧保持原有的最优吸附

图4 噻吩加氢脱硫的不同反应路径(A—F)

Fig.4 Different reaction pathways (A—F) for hydrodesulfurization of thiophene

表3 各反应在 Au/Pd(111)双金属表面的活化能(E_a)和反应能量变化(ΔE)

Table 3 Activation barriers (E_a) and reaction energies (ΔE) for elementary steps on Au/Pd(111) bimetallic surface

Step	Reaction	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
(1)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}^*$	18.6	-10.3
(2)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \beta\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}^*$	24.7	-9.2
(3)	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \alpha,\alpha\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}^*$	31.1	4.2
(4)	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}^*$	22.4	-9.7
(5)	$\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \alpha,\beta,\alpha\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}^*$	32.7	5.5
(6)	$\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \alpha,\beta,\beta\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}^*$	31.9	-11.2
(7)	$\alpha,\beta,\beta\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{S}^*$	33.1	-1.1
(8)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{S}^*$	55.7	-2.5
(9)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}^* + \text{S}^*$	44.6	-17.5
(10)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5\text{S}^*$	18.7	-10.0
(11)	$\text{C}_4\text{H}_5\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6^* + \text{S}^*$	14.0	-22.0

α and β represents hydrogenation of α -C and β -C; "*" represents a single surface site occupied by the corresponding adsorbate.

位 Fcc 位, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 向逆时针发生偏转, 由原来的 Top 位向 Bridge 位偏移, 最终以 S 端倾斜吸附在 Bridge 位, 以此作为反应的 IS1; $\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}$ 中一侧的 α,β 不饱和键向下倾斜, d_s 被拉长为 0.1826 nm, 最终以 S 端吸附于 Bridge 位时为最优吸附构型, 以此作为反应的 FS1. 进行过渡态搜索得 TS1, 在 TS1 中, S 原子逐渐由 Bridge 位向 Top 位偏移, 游离态的 H 逐渐向 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 中的 α -C 靠拢, 环中 α -C 上的 H 原子向上翘起, H 与 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 一系列的构型变化均使得 H 与 α -C 逐渐接近, 最终形成 $\alpha\text{-C-H}$ 键. 该反应前后能量差为 $-10.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应, $E_a = 18.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

对于反应 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \beta\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}^*$ (2), 反应物与反应(1)一致. 因此仅计算了 $\beta\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}$ 在 Au/Pd(111) 表面的优势吸附构型. 优化后 $\beta\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}$ 中参与反应的 $\beta\text{-C-H}$ 向上翘起, 环分子发生扭曲, d_s 缩短为 0.1803 nm, 最终以 S 端吸附于 Bridge 位时为最优吸附构型, 以此作为反应的 FS2. 进行过渡态搜索得 TS2, 在 TS2 中, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 环中的 S 原子由 Bridge 位逐渐向 Top 位偏移, 游离态的 H 逐渐向 β -C 靠拢, $d_{\beta\text{-C-H}}$ 由最初的 0.3269 nm 缩短为 0.1198 nm, 最终减小为 0.1096 nm, 从而形成 $\beta\text{-C-H}$ 键. 该反应前后能量差为 $-9.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应, $E_a = 24.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

比较反应(1)和(2), 二者均为放热反应, 反应(1)所需的活化能较反应(2)低 $6.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即第一步引入的游离态的 H 更易与 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 中的 α -C 结合, 与吸附能分析结果相一致. 此外, 反应(1)中的 C-S 键键长 d_s 较反应(2)中的 d_s 更长, 更倾向于断裂. 因此, 反应易按照步骤(1)进行.

对于反应 $\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \alpha,\alpha\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}^*$ (3), 计算了 $\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}$ 、H 和 $\alpha,\alpha\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}$ 在 Au/Pd(111) 表面的优势吸附构型. 优化后游离态的 H 由原来的优势吸附位 Fcc 位向 Hcp 位偏移, $\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}$ 依旧以 S 端吸附于原有的优势吸附位 Top 位, 以此作为反应的 IS3. $\alpha,\alpha\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}$ 优化后向顺时针发生偏转, 最终以 S 端向下吸附于 Top 位, 4 个 C 原子平行于 Au/Pd(111) 面, d_s 由原来的 0.1818 nm 拉长到 0.1859 nm, 以此作为反应的 FS3. 进行过渡态搜索得 TS3, 在 TS3 中, $\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}$ 的不饱和 α -C 向上偏移, 游离态的 H 逐渐向 $\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}$ 靠近, 最终形成 C-H 键, $d_{\alpha\text{-C-H}}$ 为 0.1587 nm. 该反应前后能量差为 $4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为吸热反应, $E_a = 31.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

对于反应 $\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}^*$ (4), 计算了 $\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}$ 、H 和 $\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}$ 在 Au/Pd(111) 表面的优势吸附构型. 优化后游离态的 H 依旧保持原有的优势吸附构型, $\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}$ 向顺时针发生一定程度的偏转, 但仍以 S 端吸附于 Bridge 位, 以此作为反应的 IS4; 与 $\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}$ 相比, 加氢后 $\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}$ 中的 β -C 更靠近 Au/Pd(111) 面, 最终通过 S 端吸附于 Top 位, d_s 为 0.1790 nm, 以此作为反应的 FS4. 进行过渡态搜索得 TS4, 在 TS4 中, 环分子倾斜程度降低, β -C 与游离态 H 相互靠近, $d_{\beta\text{-C-H}}$ 由原先的 0.2899 nm 缩短为 0.1678 nm, 最终减小为 FS4 中的 0.1096 nm. 该反应前后能量差为 $-9.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应, $E_a = 22.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

比较反应(3)和(4), 反应(3)为吸热反应, 而反应(4)为放热反应; 且反应(4)所需的活化能较反应(3)小 $8.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应更容易进行, 即引入的 H 更易与 $\alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{S}$ 的 β 位结合. 因此, 反应易按照步骤(4)进行.

对于反应 $\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \alpha,\beta,\alpha\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}^*$ (5), 计算了 $\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}$ 、H 和 $\alpha,\beta,\alpha\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}$ 在 Au/Pd(111) 表面的优势吸附构型. 优化后游离态的 H 保持原有的最优吸附位 Fcc 位, $\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}$ 环中饱和 α -C 上的 H 向上翘起, 分子向逆时针发生偏转, S 端逐渐由 Top 位向 Bridge 位偏移, 以此作为反应的 IS5; 与 $\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}$ 相比, $\alpha,\beta,\alpha\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}$ 的扭曲程度有所降低, 但其倾斜程度逐渐增加, 最终以 S 端吸附于 Top 位时为最优吸附构型, 以此作为反应的 FS5. 进行过渡态搜索得 TS5, 在 TS5 中, $\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}$ 环中不饱和 β -C 向上翘起, d_s 基本不变, d_s 逐渐减小, S 端向下倾斜, 并由 Bridge 位向 Top 位偏移, H 吸附于 Bridge 位. 该反应前后能

量差为 $5.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为吸热反应, $E_a=32.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

对于反应 $\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \alpha,\beta,\beta\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}^*$ (6), 初始模型与反应(5)一致, 因此仅计算了 $\alpha,\beta,\beta\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}$ 在 Au/Pd(111) 表面的优势吸附构型. 优化后 $\alpha,\beta,\beta\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}$ 环发生扭曲, S 端吸附于 Bridge 位, 以此作为反应的 FS6. 进行过渡态搜索得 TS6, 在 TS6 中, $\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_6\text{S}$ 环中不饱和 $\beta\text{-C}$ 向上翘起, $d_{\beta\text{-C-H}}$ 由 0.2878 nm 缩小为 0.1746 nm . 该反应前后能量差为 $-11.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应, $E_a=31.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

比较反应(5)和(6), 反应(5)为吸热反应, 反应(6)为放热反应, 且反应(6)所需活化能较反应(5)小 $0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此, 反应易按照步骤(6)进行.

对于反应 $\alpha,\beta,\beta\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{S}^*$ (7), 计算了 $\alpha,\beta,\beta\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}$, H 和 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ 在 Au/Pd(111) 表面的优势吸附构型, 优化后 $\alpha,\beta,\beta\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}$ 和游离态的 H 均未发生明显变化, H 依旧保持原有的最优吸附位 Fcc 位, $\alpha,\beta,\beta\text{-C}_4\text{H}_7\text{S}$ 以 S 端吸附于 Bridge 位, 以此作为反应的 IS7; $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ 发生较大程度的倾斜, 环平面趋于垂直, 最终以 S 端吸附于 Bridge 位, 以此作为反应的

FS7. 进行过渡态搜索得 TS7, 在 TS7 中, 与不饱和 $\alpha\text{-C}$ 相连的 $\beta\text{-C}$ 向上翘起, 降低了空间位阻, 有利于 C-H 键的形成. 该反应前后能量差为 $-1.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应, $E_a=33.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

对于反应 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{S}^*$ (8), 计算了 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$, H 和 $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ 在 Au/Pd(111) 表面的优势吸附构型, 优化后 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ 和游离态的 H 均发生较大的变化, H 由原有的优势吸附位 Fcc 位向 Hcp 位发生偏移, 同时 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ 向顺时针发生偏转, 最终以 S 端吸附于 Bridge 位, 以此作为反应的 IS8; $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ 环的 C-S 键断裂, 连接 S 端的 $\alpha\text{-C}$ 以及远离 S 端的 $\beta\text{-C}$ 向上翘起, 最终 $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ 以 S 端吸附于 Hcp 位, C-S 键键长为 0.1878 nm , 以此作为 FS8. 进行过渡态搜索得 TS8, 在 TS8 中, 四个 C 原子几乎处于同一平面, $\alpha\text{-C}$ 与 H 相互靠近, $d_{\alpha\text{-C-H}}$ 由最初的 0.3635 nm 缩短为 0.2610 nm , 最终形成新的 $\alpha\text{-C-H}$ 键, 导致 C-S 键断裂. 该反应前后能量差为 $-2.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应, $E_a=55.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

对于反应 $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}^* + \text{S}^*$ (9), 计算了

图5 机理B各反应在 Au/Pd(111)双金属表面能量变化示意图

Fig.5 Scheme of energy change for reactions of mechanism B on Au/Pd(111) bimetallic surface

C_4H_5S 、H 和 C_4H_{10} 、S 在 Au/Pd(111) 表面的优势吸附构型, 优化后游离态的 H 变化不大, 依旧吸附于 Fcc 位, C_4H_5S 向逆时针发生偏转, 最终以 S 端吸附于 Hcp 位, 以此作为 IS9; 在 C_4H_{10} 、S 共吸附中, C_4H_{10} 中与 S 原子相连的 α -C 向上翘起, 环扭曲程度降低, S 原子吸附于 Fcc 位, 与文献²⁸报道相符, 以此作为反应的 FS9. 进行过渡态搜索得 TS9, 在 TS9 中, C_4H_5S 发生偏移, S 逐渐由 Bridge 位向 Top 位偏移, 同时 α -C-S 与游离态的 H 相互靠近, $d_{\alpha-C-H}$ 由最初的 0.3411 nm 缩短为 0.2544 nm, 最终减小到 0.1098 nm, 形成新的 α -C-H 键, 从而导致 C-S 键断裂. 该反应前后能量差为 $-17.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应, $E_a=44.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

综上所述, 间接加氢脱硫反应按照机理 B (顺式加氢方式) 进行的可能性最大, 随着反应的进行, C-S 键基本呈拉长趋势, 键能逐渐降低, 有利于 C-S 键断裂, 具体反应步骤为: (1) $C_4H_5S^*+H^* \rightarrow \alpha-C_4H_5S^*$; (2) $\alpha-C_4H_5S^*+H^* \rightarrow \alpha,\beta-C_4H_6S^*$; (3) $\alpha,\beta-C_4H_6S^*+H^* \rightarrow \alpha,\beta,\beta-C_4H_7S^*$; (4) $\alpha,\beta,\beta-C_4H_7S^*+H^* \rightarrow C_4H_8S^*$; (5) $C_4H_8S^*+H^* \rightarrow C_4H_9S^*$; (6) $C_4H_9S^*+H^* \rightarrow C_4H_{10}^*+S^*$. 图 5 为机理 B 各反应步骤在 Au/Pd(111) 面上的能量变化图. 从图中可以看出, 噻吩间接脱硫为放热反应, 降低温度有利于反应的进行. 此外, 随着反应的进行, 反应能垒总体逐步增大, 其中 C-S 键断裂开环时所需的活化能最高 ($55.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 是反应的限速步骤. 与单金属 Au(111) ($83.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)¹⁵ 及 Pd(111) ($229.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相比, 噻吩在 Au/Pd(111) 双金属表面催化加氢脱硫反应限速步骤的反应能垒最低, 有利于提高脱硫反应速率.

3.2.2 直接脱硫

对于反应 $C_4H_5S^*+H^* \rightarrow C_4H_5S^*$ (10), 初始模型与反应 (1) 一致, 因此仅计算了 C_4H_5S 在 Au/Pd(111) 表面的优势吸附构型. 优化后 C_4H_5S 位置变化不大, S 原子吸附于 Bridge 位, C-S 键键长为 0.1826 nm, 以此作为反应的 FS10. 进行过渡态搜索得 TS10, 在 TS10 中, H 由 Fcc 位逐渐向 Bridge 位发生偏移, H 与 α -C 与相互靠近, $d_{\alpha-C-H}$ 由最初的 0.2749 nm 缩短为 0.1706 nm, α -C 上的 H 向上翘起, 减小了空间位阻, 有利于 α -C-H 键的形成. 导致 C-S 键发生断裂, 该反应前后能量差为 $-10.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应, $E_a=18.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

对于反应 $C_4H_5S^*+H^* \rightarrow C_4H_6^*+S^*$ (11), 计算了 C_4H_5S 、H 和 C_4H_6 、S 在 Au/Pd(111) 表面的优势吸附构

图 6 机理 F 各反应在 Au/Pd(111) 双金属表面能量变化示意图

Fig.6 Scheme of energy change for reactions of mechanism F on Au/Pd(111) bimetallic surface

型, 优化后 C_4H_5S 中 S 原子与其相连的 α -C 平行, S 原子吸附于 Bridge 位, 游离态的 H 吸附于 Hcp 位, 以此作为反应的 IS11; C_4H_6 经过一系列变化最终平行吸附于 Au/Pd(111) 表面, 新形成的 α -C 上的 H 吸附于 Fcc 位, S 原子吸附于 Fcc 位, 以此作为反应的 FS11. 进行过渡态搜索得 TS11, 在 TS11 中, C-S 键断裂, S 原子由反应前的 Bridge 位向 Fcc 位发生偏移, 游离态的 H 逐渐向断裂端的 α -C 靠拢, $d_{\alpha-C-H}$ 由最初的 0.4353 nm 缩短为 0.2131 nm, 最终形成 α -C-H 键, 该反应前后能量差为 $-22.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应, $E_a=14.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

图 6 为机理 F 各反应步骤在 Au/Pd(111) 表面的能量变化图. 从图中可以看出, 直接脱硫反应放出热量, 随着反应的进行, 反应能垒逐步降低, 其中 C-S 键断裂开环时所需的活化能最高, 是反应的限速步骤. 与间接加氢脱硫相比, 直接加氢脱硫所需的活化能较低, 但产物较难控制, 烯烃可能会进一步发生加氢或异构化反应.

4 结 论

采用密度泛函理论计算了 Au/Pd(111)双金属表面不同构型的形成能, 选取最优模型模拟噻吩在 Au/Pd(111)双金属表面的吸附过程及 6 种可能的加氢脱硫反应机理, 并与 Au(111)、Pd(111)单金属表面催化性能进行比较, 结论如下:

(1) Au/Pd(111)双金属表面的非连续 Au 构型比连续 Au 构型的形成能低, 在表面更易形成. 连续 Pd 构型的表面 Pd 原子个数越多, 形成能越大, 构型越不稳定. 因此 Pd(111)表面包含单个 Au 原子时, 其形成能最低, 为 $35.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 在 Au/Pd(111)双金属表面噻吩初始吸附于 Pd-Hcp- 30° 位时最稳定, 吸附能为 $-145.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表现为较强的化学吸附.

(2) 噻吩直接和间接脱硫反应过程均放热, 适当降低温度有利于反应的进行. 对于直接脱硫机理, 所需活化能较低, 但脱硫产物较难控制. 对于间接脱硫机理, 反应最可能按照机理 B 进行(顺式加氢), C—S 键断裂开环时所需的活化能最高, 是反应的限速步骤.

(3) 与单金属 Au(111)面及 Pd(111)面相比, 噻吩在 Au/Pd(111)双金属表面的限速步骤反应能垒最低, 表明 AuPd 双金属催化剂比 Au、Pd 单金属催化剂更有利于噻吩加氢脱硫反应的进行.

References

- (1) Diaz, Y.; Sevilla, A.; Mónaco, A.; Méndez, F. J.; Rosales, P.; García, L.; Brito, J. L. *Fuel* **2013**, *110*, 235. doi: 10.1016/j.fuel.2013.01.044
- (2) Liao, H.; Xu, X. L.; Chen, W. Q.; Shi, Q. J.; Liu, W. M.; Wang, X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28* (12), 2924. [廖 辉, 徐香兰, 谌伟庆, 石秋杰, 刘文明, 王 翔. 物理化学学报, **2012**, *28* (12), 2924.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201209281
- (3) Villasana, Y.; Ruscio-Vanalesti, F.; Pfaff, C.; Méndez, F. J.; Luis-Luis, M. Á.; Brito, J. L. *Fuel* **2013**, *110*, 259. doi: 10.1016/j.fuel.2012.11.055
- (4) Zhao, D. S.; Li, F. T.; Zhou, E. P.; Sun, Z. M. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2008**, *24*, 96. doi: 10.1016/S1005-9040(08)60020-3
- (5) Ma, C. Y.; Li, X. H.; Jin, M. S.; Liao, W. P.; Guan, R. G.; Suo, Z. H. *Chin. J. Catal.* **2007**, *28* (6), 535. [麻春艳, 李新华, 金明善, 廖卫平, 管仁贵, 索掌怀. 催化学报, **2007**, *28* (6), 535.]
- (6) Parola, V. L.; Testa, M. L.; Venezia, A. M. *Appl. Catal. B: Environ.* **2012**, *119–120*, 248.
- (7) Evangelisti, C.; Schiavi, E.; Aronica, L. A.; Caporusso, A. M.; Vitulli, G.; Bertinetti, L.; Martra, G.; Balerna, A.; Mobilio, S. *J. Catal.* **2012**, *286*, 224. doi: 10.1016/j.jcat.2011.11.007
- (8) Boscoboinik, J. A.; Plaisance, C.; Neurock, M.; Tysoc, W. T. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (4), 045422. doi: 10.1103/PhysRevB.77.045422
- (9) Gu, H. Z.; Xu, X. S.; Chen, A. A.; Ao, P.; Yan, X. H. *Catal. Commun.* **2013**, *41*, 65. doi: 10.1016/j.catcom.2013.07.015
- (10) Pongthawornsakun, B.; Fujita, S.; Arai, M.; Mekasuwandumrong, O.; Panpranot, J. *Appl. Catal. A-Gen.* **2013**, *467* (2), 132.
- (11) Suo, Z. H.; Ma, C. Y.; Liao, W. P.; Jin, M. S.; Lv, H. Y. *Fuel Pro. Tech.* **2011**, *92*, 1549. doi: 10.1016/j.fuproc.2011.03.018
- (12) Zhang, J.; Jin, H. M.; Sullivan, M. B.; Chiang, F.; Lim, H.; Wu, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (9), 1441. doi: 10.1039/b814647k
- (13) Chen, Z. H.; Ding, K. N.; Xu, X. L.; Li, J. Q. *Chin. J. Struct. Chem.* **2010**, *29* (1), 93.
- (14) Zhu, H. Y.; Lu, X. Q.; Guo, W. Y.; Li, L. F.; Zhao, L. M.; Shan, H. H. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2012**, *363–364*, 18.
- (15) Ni, Z. M.; Shi, W.; Xia, M. Y.; Xue, J. L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2013**, *34* (10), 2353. [倪哲明, 施 炜, 夏明玉, 薛继龙. 高等学校化学学报, **2013**, *34* (10), 2353.]
- (16) Peyghan, A. A.; Baei, M. T.; Torabi, P.; Hashemian, S. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2013**, *188*, 1172. doi: 10.1080/10426507.2012.737879
- (17) Zheng, X. Z.; Zhang, Y. H.; Huang, S. P.; Liu, H.; Wang, P.; Tian, H. P. *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *979*, 64. doi: 10.1016/j.comptc.2011.10.016
- (18) Zhu, H. Y.; Guo, W. Y.; Li, M.; Zhao, L. M.; Li, S. R.; Li, Y.; Lu, X. Q.; Shan, H. H. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1498. doi: 10.1021/cs2002548
- (19) Moses, P. G.; Hinnemann, B.; Topsøe, H.; Norskov, J. K. *J. Catal.* **2009**, *268* (2), 201. doi: 10.1016/j.jcat.2009.09.016
- (20) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (18), 7756. doi: 10.1063/1.1316015
- (21) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- (22) Ge, Q.; Jenkins, S. J.; King, D. A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327* (3/4), 125.
- (23) Delley, B. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (15), 6107. doi: 10.1021/jp952713n
- (24) Chen, Z. H.; Ding, K. N.; Xu, X. L.; Li, J. Q. *Chin. J. Struct. Chem.* **2010**, *29* (3), 365.
- (25) Besenbacher, F.; Brorson, M.; Clausen, B. S.; Helveg, S.; Hinnemann, B.; Kibsgaard, J.; Lauritsen, J. V.; Moses, P. G.; Norskov, J. K.; Topsøe, H. *Catal. Today* **2008**, *130* (1), 86. doi: 10.1016/j.cattod.2007.08.009
- (26) Moses, P. G.; Hinnemann, B.; Topsøe, H.; Norskov, J. K. *J. Catal.* **2007**, *248* (2), 188. doi: 10.1016/j.jcat.2007.02.028
- (27) Yao, X. Q.; Li, Y. W.; Jiao, H. J. *J. Mol. Struct. -Theochem* **2005**, *726* (1–3), 81. doi: 10.1016/j.theochem.2005.02.074
- (28) Huang, Y. L.; Liu, Z. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24* (9), 1662. [黄永丽, 刘志平. 物理化学学报, **2008**, *24* (9), 1662.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080923