

文章编号: 1001-3555(2012)01-0062-08

烷基噻吩在 MoS₂ 团簇上吸附行为的密度泛函理论研究

李怀雷¹, 李强², 丁勇³, 张晓彤¹, 凌明利¹, 孙兆林¹, 宋丽娟^{1*}

(1. 辽宁石油化工大学辽宁省石油化工重点实验室, 辽宁抚顺 113001;

2. 北京化工大学化工学院, 北京 100029; 3. 兰州大学化学与化工学院, 兰州 730000)

摘要: 运用密度泛函理论(DFT), 采用 Mo₁₆S₃₂ 团簇模型, 在 PW91/DNP 水平上研究了噻吩(TP) 及一系列烷基噻吩类硫化物如 2-甲基噻吩(2-MT)、3-甲基噻吩(3-MT)、2,3-二甲基噻吩(2,3-DMT)、2,4-二甲基噻吩(2,4-DMT)、2,5-二甲基噻吩(2,5-DMT) 及 3,4-二甲基噻吩(3,4-DMT) 等在加氢脱硫催化剂 MoS₂ 上的吸附行为. 结果表明, 在 η¹S 吸附构型中, Mo₁₆S₃₂ 团簇对烷基噻吩吸附能力的顺序为 2,5-DMT > 2,4-DMT ≈ 2,3-DMT > 2-MT > 3,4-DMT > 3-MT > TP. 通过键长、Mayer 键级、Mulliken 电荷分析可知, 当噻吩环的 2-或 5-位不含甲基时, 吸附能随硫原子电荷密度的增加而增大; 2-或 5-位含甲基时, 甲基与团簇上相邻的 Mo 原子发生了弱的相互作用, 使吸附能增大; 虽然 2,5-DMT 的 2-和 5-位均含有甲基, 但甲基离团簇上相邻的 Mo 较远, 相互作用较小, 吸附能较 2,3-DMT 和 2,4-DMT 增加的较少. 文中还对各硫化物在 MoS₂ 催化剂上的加氢脱硫反应进行了讨论.

关键词: 烷基噻吩; 加氢脱硫; 吸附; 密度泛函理论; Mo₁₆S₃₂ 团簇

中图分类号: O641

文献标识码: A

选择性加氢脱硫(HDS)是工业上应用比较成熟的加氢脱硫工艺, 而负载在 γ-Al₂O₃ 上的硫化钼催化剂作为主要的加氢脱硫催化剂在商业上已经得到了广泛的应用. 随着人们环保意识的逐步加强和世界各国对燃料油中硫含量的要求日益苛刻, 生产低硫和超低硫清洁油品对催化剂的性能提出了更高的要求.

杨永坛^[1], 赵乐平^[2]等采用气相色谱-原子发射光谱联用(GC-AED)研究发现, 加氢脱硫工艺中烷基取代噻吩最不易脱除, 并逐渐成为进一步提升脱硫率的瓶颈. 因此, 有必要针对烷基噻吩在催化剂上的加氢脱硫机理进行深入研究. 对于 FCC 汽油, 人们往往只把噻吩作为模型化合物研究其在催化剂团簇上的吸附模式^[3-5]、脱硫机理^[6,7]及催化剂团簇的性质^[8-15]. 如 Orita 等^[3]基于 DFT 计算, 系统的研究了噻吩在 Mo₁₆S₃₂ 团簇上的吸附行为, 但对于烷基噻吩在催化剂表面的吸附以及甲基在吸附过程中所起的作用目前还鲜有报道. Yang 等^[16,17]利用密度泛函理论并结合实验研究了烷基取代二苯并噻吩在 MoS₂ 团簇上的吸附, 发现 S-Mo 键的 May-

er 键级和加氢脱硫速率常数呈正相关关系, 并把烷基取代二苯并噻吩分为三类: 4-和 6-位均没有烷基、4-或 6-位一处有烷基、4-和 6-位均有烷基, 并且加氢脱硫活性顺序递减, 因此, 烷基取代的位置对加氢脱硫活性有重要影响.

本文选择 Mo₁₆S₃₂ 团簇为模型催化剂, 采用密度泛函理论系统地研究了 FCC 汽油中的典型硫化物噻吩及一系列烷基噻吩在团簇上的吸附行为, 同时考察了甲基对烷基噻吩在 MoS₂ 团簇上吸附的影响.

1 模型搭建与计算方法

1.1 模型搭建

1.1.1 烷基噻吩模型化合物的选择 由于 FCC 汽油中难脱除的硫化物以烷基噻吩为主, 本文主要考察甲基对硫化物在团簇上吸附的影响, 故选取 TP、2-MT、3-MT、2,3-DMT、2,4-DMT、2,5-DMT、3,4-DMT 为模型化合物. 模型搭建与优化均在 Materials Studio5.5 软件 Dmol3 模块中进行, 优化后结构模型见图 1.

收稿日期: 2012-01-05; 修回日期: 2012-01-30.

基金项目: 国家自然科学基金(21076100)资助项目.

作者简介: 李怀雷, 男, 生于 1985 年, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: lsong@lnpu.edu.cn; Tel: +86024-56860658.

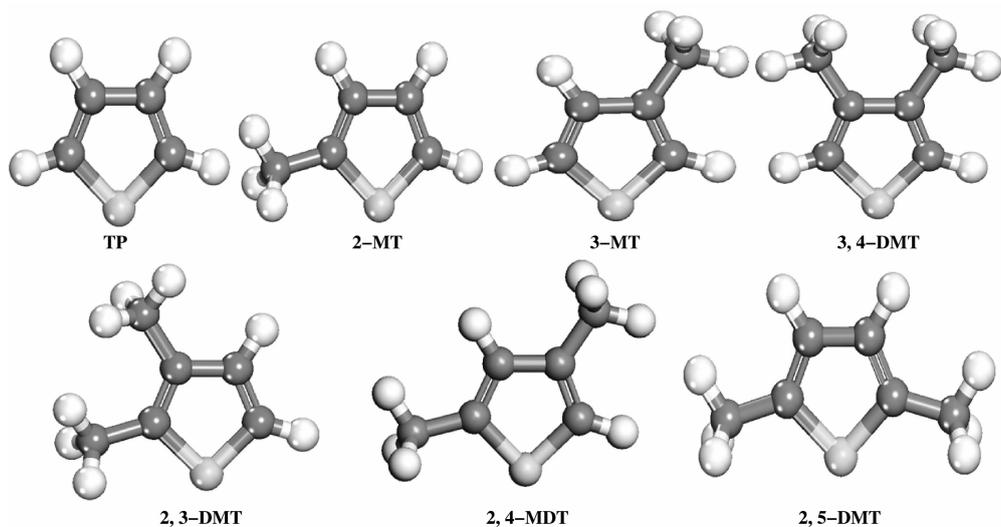
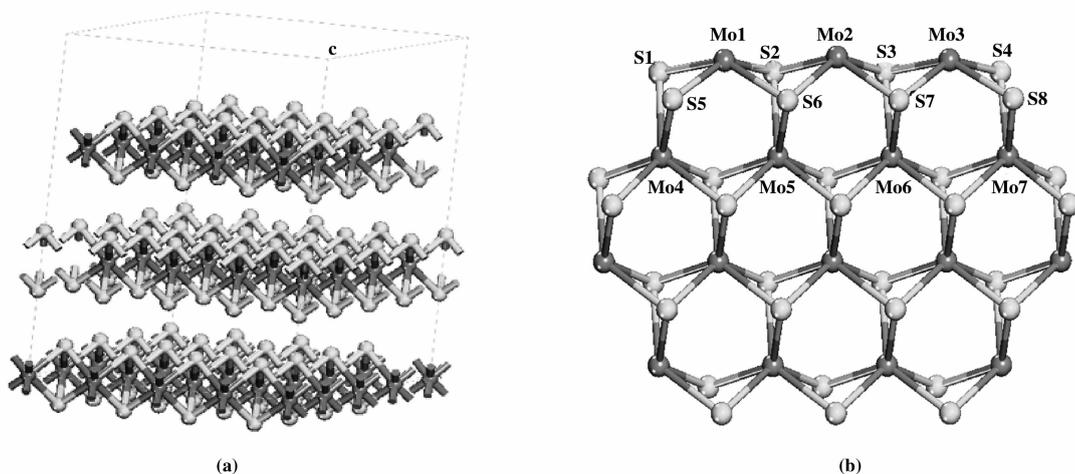


图 1 烷基噻吩的结构模型

Fig. 1 Models of the alkylthiophene

1.1.2 MoS_2 团簇模型的搭建 MoS_2 是一种典型的层状堆积结构的晶体 (见图 2(a)), 在一个结构单元中, 每个 Mo 原子有 6 个硫原子与其进行配位, 形成两层硫之间夹一层金属 Mo 的类似于三明治的层状结构, 连续的 S-Mo-S 层之间仅有弱的范德华相互作用. 实验已经证实, 高度分散的负载 MoS_2 的催化剂, 其活性颗粒的大小在 10 ~ 30 nm 之间, 有时仅仅有单独的一片 MoS_2 结构. 同时文献 [18, 19] 也阐述在 MoS_2 团簇的边缘面上应该有两到

四个 Mo 原子, 并且不同位置的 Mo 性质不同. 通过计算表面电荷性质并结合实验数据, 得出 30-30 面上的不饱和四配位的 Mo 是加氢脱除噻吩类硫化物的活性位. 另外, Orita 等^[3] 基于 DFT 计算认为 $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ 模型 (见图 2(b)) 是进行理论研究噻吩类硫化物在催化剂表面吸附的最简化的模型, 且 Mo_2 位是吸附硫化物的主要活性中心. 因此本文也使用这个团簇模型来研究噻吩及烷基噻吩在团簇上的吸附行为.

图 2 MoS_2 晶体 (a) 和 $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ 团簇 (b) 的结构模型Fig. 2 Models of the MoS_2 crystal (a) and the $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ cluster (b)

1.2 计算方法

本文的所有计算均是基于广义梯度近似

(GGA) 的密度泛函理论, 使用美国 Accelrys 公司的 Materials Studio 5.5 软件包中的 Dmol3^[20-22] 模块完

成. 计算采用 PW91^[23] 泛函, 选取极化的双数值基组 (DNP), 未限制电子自旋, Mo 原子内电子层用有效核电势 (ECP) 方法描述, 其它原子为全电子计算, 计算精度为 Medium, 自洽迭代计算 (SCF) 参数的设置确保总能量收敛至 1×10^{-5} Ha. 为了加速收敛过程, thermal smearing 值设为 0.005 Ha, 轨道 cutoff 值设为 0.44 nm.

噻吩在 MoS₂ 团簇上的吸附主要有两种模式: 一种是噻吩分子上的硫原子和 MoS₂ 团簇上四配位的 Mo 原子直接作用, 形成 S-Mo 单键的吸附模式, 即 $\eta 1S$ 吸附; 另一种是四配位的 Mo 与噻吩环发生 π 络合作用, 即 $\eta 5$ 吸附模式. 但是对于噻吩在 MoS₂ 催化剂表面上具体是哪一种吸附模式, 目前仍然说法不一. Mitchell 等^[24] 利用非弹性中子散射实验研究认为噻吩在催化剂表面的吸附是弱的化学吸附, 并发现 90% ~ 95% 的噻吩以 $\eta 5$ 构型吸附, 其余的以 $\eta 1S$ 构型吸附. 而 Mills 等^[25,26] 采用红外光谱分析发现, 噻吩多以 $\eta 1S$ 构型垂直吸附在 MoS₂ 结构边缘的不饱和的 Mo 原子上. Cristol 等^[27] 通过 DFT 计算证实, 随着噻吩在催化剂表面覆盖度的增加, 吸附方式会由 $\eta 5$ 变成 $\eta 1S$. 因此, 本文主要考察噻吩及烷基噻吩在 MoS₂ 团簇上的 $\eta 1S$ 吸附. 初始模型是将硫化物分子竖直的放在距离金属 Mo₂ 约 0.2-0.3 nm 处, 吸附质与 MoS₂ 团簇上面三层原子处于弛豫状态, 其它原子全部固定. 为研究硫化物分子和 MoS₂ 团簇的相互作用, 我们对吸附后硫化物和团簇的键长、Mayer 键级、Mulliken 电荷性质进行了详细的计算.

噻吩类硫化物在 MoS₂ 团簇上的吸附能定义如下:

$$\Delta E_{ads} = E_{adsorbent-adsorbate} - E_{adsorbent} - E_{adsorbate}$$

其中 $E_{adsorbent}$ 为 MoS₂ 团簇体系的能量, $E_{adsorbate}$ 为吸附质噻吩类硫化物分子的能量, $E_{adsorbent-adsorbate}$ 为模型化合物在团簇上吸附后的体系总能量. 所得吸附能 ΔE_{ads} 为负值, 为放热反应, 且吸附能的绝对值越大, 说明吸附体系越稳定; 反之亦然.

2 结果与讨论

2.1 硫化物性质分析

图 1 给出了 GGA/PW91 方法优化得到的噻吩及烷基噻吩的稳定结构模型. 其中噻吩的优化结果 (S-C 键长为 0.173 nm, C=C 键长 0.137 nm, C-C 键长 0.142 nm) 与文献^[28] 的实验值 (ds-c = 0.171

nm, dc = c = 0.137 nm, dc-c = 0.142 nm) 十分吻合, 说明本文的模拟方法是可靠的. 优化得到的噻吩类硫化物以及 Mo₁₆S₃₂ 团簇模型的各种参数, 包括 S 所带的 Mulliken 电荷、HOMO、LUMO 能级等都列于表 1 中.

表 1 烷基噻吩以及 Mo₁₆S₃₂ 团簇的基本性质

Table 1 Properties of the optimized alkylthiophene and the Mo₁₆S₃₂ cluster

| Molecule | S/Mulliken charge | HOMO (eV) | LUMO (eV) |
|----------------------------------|-------------------|-----------|-----------|
| TP | -0.159 | -3.558 | -1.308 |
| 2-MT | -0.159 | -3.328 | -1.195 |
| 3-MT | -0.167 | -3.350 | -1.152 |
| 2,3-DMT | -0.165 | -3.193 | -1.076 |
| 2,4-DMT | -0.168 | -3.181 | -1.046 |
| 2,5-DMT | -0.157 | -3.155 | -1.099 |
| 3,4-DMT | -0.176 | -3.231 | -1.006 |
| Mo ₁₆ S ₃₂ | | -4.998 | -4.930 |

从表 1 可以看出, 除 2,5-DMT 和 2-MT 外, 其它烷基噻吩中的 S 所带 Mulliken 电荷与噻吩相比均有所提高, 说明甲基起到了供电子作用, 使硫原子周围的电子云密度增加, 而 2,5-DMT 和 2-MT 中的 S 所带 Mulliken 电荷与其它的烷基噻吩相比较小, 可能是由于 S 旁边的甲基对 S 起了屏蔽和部分屏蔽作用; 根据 HOMO 能级越高, 分子给出电子的能力就越强, LUMO 能级越低, 分子得电子的能力就越强, 并结合表 1 数据可知: 烷基噻吩上的硫原子与 Mo₁₆S₃₂ 团簇表面上的四配位的 Mo 原子通过电子给体受体的配位作用发生化学吸附, 其电子的流向是从硫化物的 HOMO 能级流向团簇模型的 LUMO 能级.

2.2 噻吩类硫化物在 Mo₁₆S₃₂ 团簇上的吸附

在 Mo₁₆S₃₂ 团簇结构优化的基础上, 对噻吩及烷基噻吩在团簇上的 $\eta 1S$ 吸附构型和吸附能进行了模拟计算. 相应的稳定构型见图 3, 吸附能及结构参数见表 2, Milliken 电荷的变化量见表 3, 硫化物噻吩环上原子间的键长和 Mayer 键级的变化量见图 4、图 5.

图 3 给出了 TP 及 2-MT、3-MT、3,4-DMT、2,3-DMT、2,4-DMT、2,5-DMT 等烷基噻吩在 Mo₁₆S₃₂ 团簇上的 $\eta 1S$ 吸附构型和吸附能. 在优化后的构型中, TP、3-MT、3,4-DMT、2,5-DMT 等硫化物依然

竖直的吸附在团簇上, 而 2-MT、2,3-DMT、2,4-DMT 发生了一定程度的偏转. 噻吩及烷基噻吩在

Mo₁₆S₃₂团簇上的吸附能顺序为: 2,5-DMT > 2,4-DMT ≈ 2,3-DMT > 2-MT > 3,4-DMT > 3-MT > TP.

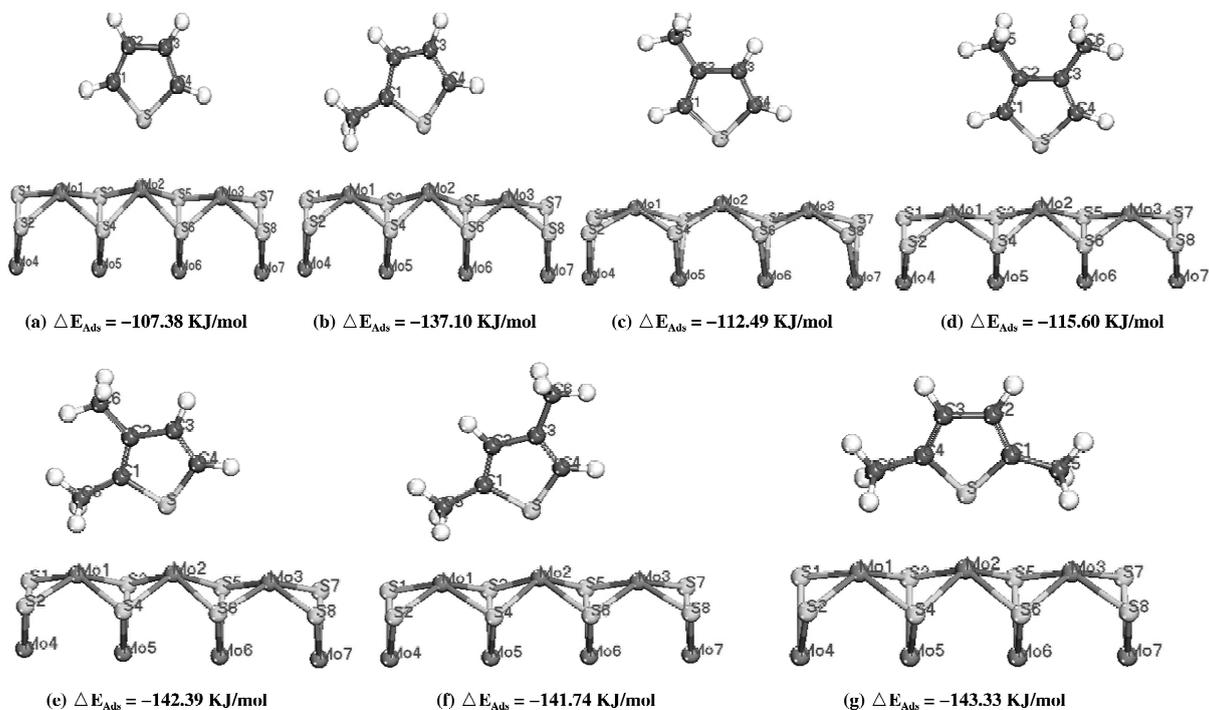


图3 TP (a) 及 2-MT (b)、3-MT (c)、3,4-DMT (d)、2,3-DMT (e)、2,4-DMT (f)、2,5-DMT (g) 等烷基噻吩在 Mo₁₆S₃₂团簇上的 η 1S 吸附构型和吸附能

Fig. 3 Adsorption energies and configurations of η 1S adsorption mode for TP (a)、2-MT (b)、3-MT (c)、3,4-DMT (d)、2,3-DMT (e)、2,4-DMT (f) and 2,5-DMT (g) adsorbed on Mo₁₆S₃₂ cluster

根据烷基噻吩中甲基取代位置及在团簇上吸附构型和吸附能的不同将其分成三类, a 类为 2-和 5-位均不含有甲基 (TP、3-MT、3,4-DMT)、b 为类 2-或 5-位含有甲基 (2-MT、2,3-DMT、2,4-DMT)、c 类为 2-和 5-位均含有甲基 (2,5-DMT). 烷基噻吩在 Mo₁₆S₃₂团簇上吸附能的大小从 a 类到 c 类呈现递增的趋势.

图3和表2结果表明, a 类烷基噻吩 TP、3-MT、3,4-DMT 与 Mo₁₆S₃₂团簇进行 η 1S 吸附时, Mo₂-S 的键长越短, Mayer 键级越大, 对应的吸附能也越大. 结合表3 Mulliken 电荷分析可以看出, a 类烷基噻吩在进行 η 1S 吸附时主要是 S 原子与四配位的 Mo₂原子发生相互作用, S 原子将电子转移给 Mo₁₆S₃₂团簇. 虽然 3-位或 4-位上的甲基失电子较少, 但甲基的引入提高了硫化物的 HOMO 能级, 使 S 原子周围电子云密度升高, 则更容易失去电子, 所带甲基数越多, 失电子越多, 吸附能也就越大.

表2 烷基噻吩在 Mo₁₆S₃₂团簇上吸附的结构参数

Table 2 Structure parameters of alkythiophene adsorption on Mo₁₆S₃₂ cluster

| Molecule | Bond | η 1S adsorption mode | |
|----------|---------------------------------|---------------------------|------------------|
| | | Bond length (nm) | Mayer bond order |
| TP | Mo ₂ -S | 0.2346 | 1.078 |
| 2-MT | Mo ₂ -S | 0.2336 | 1.095 |
| | Mo ₁ -C ₅ | 0.2642 | - |
| 3-MT | Mo ₂ -S | 0.2344 | 1.096 |
| 2,3-DMT | Mo ₂ -S | 0.2327 | 1.116 |
| | Mo ₁ -C ₅ | 0.2641 | - |
| 2,4-DMT | Mo ₂ -S | 0.2328 | 1.117 |
| | Mo ₁ -C ₅ | 0.2639 | - |
| 2,5-DMT | Mo ₂ -S | 0.2291 | 1.134 |
| | Mo ₁ -C ₆ | 0.3142 | - |
| | Mo ₃ -C ₅ | 0.3159 | - |
| 3,4-DMT | Mo ₂ -S | 0.2332 | 1.111 |

表3 吸附后 S、Mo 和甲基 Milliken 电荷的变化量

Table 3 Variation of Milliken charge of the S, Mo and methyl in the adsorption structures

| Molecule | ΔQ_{Mo1} | ΔQ_{Mo2} | ΔQ_{Mo3} | $\Delta Q_{cluster}$ | ΔQ_S | ΔQ_{CH3} | ΔQ_{CH3} |
|----------|------------------|------------------|------------------|----------------------|--------------|------------------|------------------|
| | | | | | | (2- or 5-) | (3- or 4-) |
| TP | -0.012 | -0.183 | -0.012 | -0.308 | 0.301 | - | - |
| 2-MT | -0.169 | -0.182 | -0.009 | -0.468 | 0.318 | 0.129 | - |
| 3-MT | -0.013 | -0.183 | -0.020 | -0.333 | 0.307 | - | 0.048 |
| 2,3-DMT | -0.156 | -0.181 | -0.017 | -0.498 | 0.323 | 0.127 | 0.046 |
| 2,4-DMT | -0.171 | -0.181 | -0.010 | -0.499 | 0.329 | 0.131 | 0.051 |
| 2,5-DMT | -0.070 | -0.192 | -0.069 | -0.481 | 0.362 | 0.063/0.064 | - |
| 3,4-DMT | -0.013 | -0.181 | -0.013 | -0.357 | 0.316 | - | 0.048/0.048 |

$$\Delta Q = Q_{after} - Q_{before}$$

b 类烷基噻吩 2-MT、2,3-DMT、2,4-DMT 的共同点是与烷基噻吩上 S 原子相邻的位置即 2-位含有甲基, 进行结构优化后硫化物朝着邻位带有甲基的方向有一定的偏转. 2-MT 比 a 类中 3-MT 在团簇上的吸附能多了 25 kJ/mol 左右, 由表 2 可知: 2-MT 的甲基与 Mo1 较近 ($d_{C-Mo1} = 0.2642$ nm), 结合表 3 吸附后 S、Mo 和甲基 Milliken 电荷的变化量分析发现, 当 2-位上含有甲基时, 甲基失电子数 0.129 多于 3-位的 0.048, 在 Mo₂ 得电子数基本相等的同时 Mo₁ 得电子数远大于与 3-MT 作用的团簇上的 Mo₁, 说明 2-位上的甲基与邻近的四配位的 Mo₁ 原子产生了弱的相互作用, 所以 2-MT 在团簇上的吸附能要比 3-MT 大很多. 对比 2,3-DMT、2,4-DMT 与 3,4-DMT 在团簇上的吸附作用时也有类似的特点. 因此, b 类烷基噻吩与团簇的相互作用是邻位上的甲基与 Mo₁ 和烷基噻吩上的硫原子与 Mo₂ 共同起作用的结果, 同时 2-位含有甲基时, 也影响了 S 原子与 Mo₂ 原子的电荷转移, 综合起来使 b 类烷基噻吩产生较大的吸附能.

对 c 类而言, 2,5-DMT 中的 2-和 5-位都连有甲基, 进行结构优化后, 与 a 类及 b 类烷基噻吩相比, d_{Mo2-S} 最短, Mayer 键级最大, 但吸附能与 2,3-DMT 和 2,4-DMT 相近. 结合表 2、表 3 可知, d_{Mo1-C6} 、 d_{Mo3-C5} 之间的距离与 b 类相比较远, 邻位上的甲基与相邻的 Mo 原子之间的电荷转移较少, 相互作用较小, 所以 2,5-DMT 的吸附能较 2,3-DMT、2,4-DMT 的吸附能增加的较少.

通过以上的分析可知, 对于噻吩及烷基噻吩与

Mo₁₆S₃₂ 团簇进行的 η 1S 吸附, 噻吩环上的甲基对催化剂吸附噻吩类硫化物有一定的影响. 当烷基噻吩的 2-或 5-位含有甲基时, 甲基可能与相邻的团簇上的 Mo 发生弱相互作用. 然而硫化物在催化剂表面上的吸附是加氢脱硫反应的第一步, 为了明确加氢脱硫机理, 本文又对噻吩环上的原子之间键长和 Mayer 键级的变化量进一步分析, 以期对下一步反应的发生进行预测. 计算结果见图 4 和图 5.

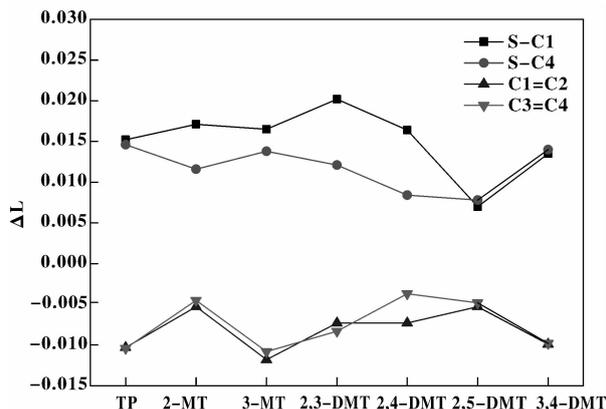


图4 吸附后 S-C 及 C=C 的键长变化量

Fig. 4 Variation of S-C and C=C bond length in the adsorption structures

图 4 和图 5 分别给出了烷基噻吩在 Mo₁₆S₃₂ 团簇上吸附前后键长和 Mayer 键级的变化趋势. 由图可知, Mo₁₆S₃₂ 团簇对烷基噻吩环均起到了活化作用, 使 S-C 键长增长, Mayer 键级减小, C=C 键缩短, 键级增大, 故推测当烷基噻吩在催化剂团簇上进行 η 1S 吸附时, 下一步加氢脱硫反应断开的可能

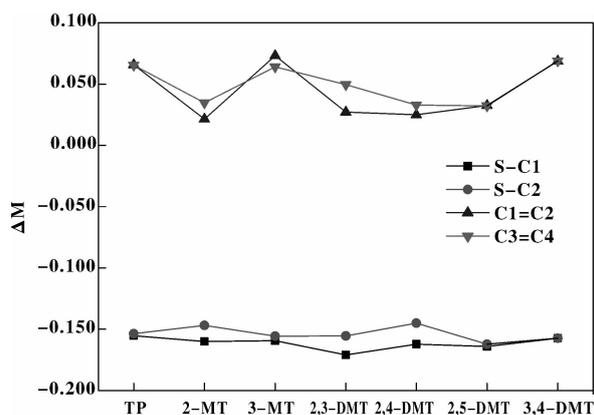


图5 吸附后 S-C 及 C=C 的 Mayer 键级变化量

Fig. 5 Variation of S-C and C=C Mayer bond order in the adsorption structures

是 S-C 键; 对于 a 类 TP、3-MT、3,4-DMT, C=C 键长缩短的最多, Mayer 键级明显比 b 类和 c 类烷基噻吩变化量大, 所以 a 类发生加氢反应最容易发生在 S-C 处; b 类 2-MT、2,3-DMT、2,4-DMT, S-C₁ 间的键长和 Mayer 键级较 S-C₄ 明显的增加, 则 2-位含有甲基的烷基噻吩在加氢脱硫过程中断开的应为 S-C₁ 键; c 类 2,5-DMT 的 S-C 键长增加的最少, 说明催化剂对 2,5-DMT 的活化程度最小, 这样会阻碍下一步加氢脱硫反应的进行。

3 结 论

利用 DFT 系统的研究了 FCC 汽油中典型硫化物噻吩及烷基噻吩在 $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ 团簇上的 $\eta^1\text{S}$ 吸附, 并考察了甲基对烷基噻吩在团簇吸附的影响. 得出以下结论:

(1) 根据烷基噻吩中甲基取代位置及在团簇上吸附构型和吸附能的不同将烷基噻吩模型化合物分为三类: a 类噻吩环的 2-或 5-位均不含有甲基; b 类为噻吩环的 2-或 5-位有一处含有甲基; c 类为噻吩环的 2-和 5-位均含有甲基. 其吸附能的大小 a 类 < b 类 < c 类; 通过 Mulliken 电荷分析和吸附前后键长和 Mayer 键级分析可知, a 类只有 S 与团簇中的活性中心 Mo_2 起作用, 吸附能随硫电子云密度增加而增大; b 类甲基上的 C 与 Mo_1 距离较近, 并且通过电荷分析发现它们发生了弱的相互作用, 使吸附能有了较大的提高; c 类中的 2,5-DMT, 2-和 5-位均含有甲基, 但甲基与相邻的 Mo 距离较远, 相互作用力较弱, 故吸附能较 2,3-DMT 和 2,4-DMT 增加的较少。

(2) 通过对键长和 Mayer 键级变化量的分析发现, 烷基噻吩在团簇上进行 $\eta^1\text{S}$ 吸附时, S-C 键长增加, Mayer 键级减小, a 类 TP、3-MT、3,4-DMT, C=C 键长缩短的最多, Mayer 键级明显比 b 类和 c 类烷基噻吩变化量大, 所以 a 类发生加氢反应最容易发生在 S-C 处; 而当 2-或 5-位含有甲基时, S-C (含甲基) 增长较大, 同时 C=C 键缩短, 键级增大. 推测在下一步加氢脱硫过程中, 可能在 S-C 处断裂. 但是 2,5-DMT 中的 S-C 键长和键级变化较小, 有可能阻碍下一步加氢脱硫反应的进行。

参考文献:

- [1] Yang Yongtan (杨永坛), Wang Zheng (王 征), Yang Haiying (杨海鹰), Lu Wanzhen (陆婉珍). 几种汽油脱硫工艺中含硫化物类型变化规律[J]. *Chemical Engineering of oil & gas* (石油天然气与化工), 2004, **33** (5): 336
- [2] Zhao Le-ping (赵乐平), Fang Xiang-chen (方向晨), Hu Yong-kang (胡永康), et al. FCC 汽油硫化物在 ZSM-5 催化剂上的加氢脱硫路径[J]. *Acta petrolei sinica* (Petroleum Processing Section (石油学报 (石油加工))), 2008, **24**(2): 141
- [3] Hideo Orita, Kunio Uchida, Naotsugu Itoh. Adsorption of thiophene on an MoS_2 cluster model catalyst: ab initio density functional study [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **193**: 197
- [4] Hideo Orita, Kunio Uchida, Naotsugu Itoh. A volcano-type relationship between the adsorption energy of thiophene on promoted MoS_2 cluster-model catalysts and the experimental HDS activity: ab initio density functional study [J]. *Appl. Catal. A*, 2004, **258**: 115
- [5] Itamar Borges Jr, Alexander M. Silva, Alcino P. Aguiar, et al. Density functional theory molecular simulation of thiophene adsorption on MoS_2 including microwave effects [J]. *J. Mol. Struct.*, 2007, **822**: 80
- [6] Xiao-Qian Yao, Yong-Wang Li, Haijun Jiao, Mechanism of thiophene hydrodesulfurization on a Mo_3S_9 model catalyst. A computational study [J]. *J. Mol. Struct.*, 2005, **726**: 81
- [7] Poul Georg Moses, Berit Hinnemann, Henrik Topsøe, et al. The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS_2 catalysts at realistic conditions: a density functional study [J]. *J. Catal.*, 2007, **248**: 188
- [8] Startsev A. N.. The mechanism of HDS catalysis [J]. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1995, **37**(3): 353

- [9] Zakharov I I, Startsev A N, Zhidomirov G M. Quantum chemical study of the electronic structure of the NiMoS₂ hydrodesulfurization catalysts [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **119**, 437
- [10] Eloy N, Rodríguez-Arias, Andrés Eloy Gainza, Antonio J. Hernández, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1995, 102(3):163
- [11] Susana Lobos, Anibal Sierraalta, Fernando Ruette, *et al.* Modeling MoS₂ catalytic surface with simple clusters [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **192**(1-2): 203
- [12] Pis Diez R, Jubert A H. H₂ on MoS₂: a molecular orbital study [J]. *J. Mol. Struct.*, 1990, 210, 329
- [13] Jubert A H, Pis Diez R, Guillermina L Estiú, *et al.* The adsorption of thiophene on a partially hydrogenated MoS₂ cluster. a zindo-mrci study [J]. *J. Mol. Struct.*, 1999, **465**(2-3):111
- [14] Hideo Orita, Kunio Uchida, Naotsugu Itoh. Ab initio density functional study of the structural and electronic properties of an MoS₂ catalyst model: a real size Mo27S54 cluster [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **195**: 173
- [15] Alexander M. Silva, Itamar Borges Jr. How to find an optimum cluster size through topological site properties: MoS_x model clusters [J]. *J. Comput. Chem.*, 2011, **32** (10):2 186
- [16] Hong Yang, Craig Fairbridge, Zbigniew Ring. Adsorption of dibenzothiophene derivatives over a MoS₂ nanocluster – a density functional theory study of structure-reactivity relations [J]. *Energy Fuels*, 2003, **17**, 387 – 398
- [17] Yang Hong, Craig Fairbridge, Chen Jin-wen, *et al.* Structure-HDS reactivity relationship of dibenzothiophenes based on density functional theory [J]. *Catal. Lett.*, 2004, **97**(3-4):217
- [18] Wen X D, Zeng T, Teng B T, *et al.* Hydrogen adsorption on a Mo27S54 cluster: A density functional theory study [J]. *J. Mol. Catal. A*, 2006, **249**: 191
- [19] Ma X, Harold H. Schobert. Molecular simulation on hydrodesulfurization of thiophenic compounds over MoS₂ using ZINDO [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **160**: 409
- [20] Delley B. An all electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**(1):508
- [21] Delley B. Fast calculation of electrostatics in crystals and large molecules [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100** (15): 6 107
- [22] Delley B. DMol₃ DFT studies: from molecules and molecular environments to surfaces and solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**: 7 756
- [23] John P, Perdew, Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(23): 13 244
- [24] Mitchell P C H, Green D A, Payen E, *et al.* Interaction of thiophene with a molybdenum disulfide catalyst-an inelastic neutron scattering study [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**: 3 357
- [25] Mills P, Phillips D C, Woodruff B P, *et al.* Investigation of the adsorption and reactions of thiophene on sulfided Cu, Mo, and Rh catalysts [J]. *J. Phys. Chem B*, 2000, **104**(14): 3 237
- [26] Mills P, Korlann S, Bussell M E, *et al.* Vibrational study of organometallic complexes with thiophene ligands: models for adsorbed thiophene on hydrodesulfurization catalysts [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**(18): 4 418
- [27] Cristol S, Paul J F, Schovsbo C, *et al.* DFT study of thiophene adsorption on molybdenum sulfide [J]. *J. Catal.*, 2006, **239**(1): 145
- [28] Angelici R J. Structural aspects of thiophene coordination in transition metal complexes [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **105**: 61

Density Functional Theory Studies of Alkylthiophene Adsorption on a MoS₂ Cluster

LI Huai-lei¹, LI Qiang², DING Yong³, ZHANG Xiao-tong¹, Ling Ming-li¹,
SUN Zhao-lin¹, SONG Li-juan^{1*}

(1. Liaoning Key Laboratory of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning Province, P. R. China;

2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China;

3. School of Chemistry and chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 73000, Gansu Province, P. R. China)

Abstract: Adsorption properties of thiophene (TP) and alkylthiophene (2-methylthiophene (2-MT), 3-methylthiophene (3-MT), 2,3-dimethylthiophene (2,3-DMT), 2,4-dimethylthiophene (2,4-DMT), 2,5-dimethylthiophene (2,5-DMT) and 3,4-dimethylthiophene (3,4-DMT)) on a MoS₂ catalyst for hydrogenation desulfurization (HDS) have been investigated by the first-principle DFT calculations which were based on a Mo₁₆S₃₂ cluster model and performed with PW91 function and DNP basis set. The calculated interaction energies indicate that the adsorption ability of the Mo₁₆S₃₂ cluster for the alkylthiophene molecules in η 1S adsorption mode decreases in the order of 2,5-DMT > 2,4-DMT \approx 2,3-DMT > 2-MT > 3,4-DMT > 3-MT > TP. According to the bond length, Mayer bond orders and Mulliken charge analysis, the adsorption energies are consistent with the electron density of the sulfur atom for the thiophenic compounds without any substituent in 2- and 5-positions. When 2- or 5- position is replaced by a methyl group, a weak interaction can be found between the methyl and the adjacent Mo atom and the adsorption energies increase compared with above sulfur compounds. For 2,5-DMT in which both 2- and 5- positions are substituted, the distance between the methyl groups and the adjacent Mo atom enlarges, leading weak interactions between them, The adsorption energy of 2,5-DMT on the Mo₁₆S₃₂ cluster does not increase as much as those for 2,4-DMT and 2,3-DMT molecules. The HDS reactions of all the sulfur compounds on the catalyst are also discussed in this paper.

Key words: alkylthiophene; HDS; adsorption; DFT; Mo₁₆S₃₂ cluster