

文章编号: 1001-3555(2015)05-0458-09

含缺陷位 TS-1 催化氧化噻吩及甲基噻吩 反应机理的量子化学研究

王寒露¹, 余思钰¹, 彭晶¹, 周如金^{1,2}

(1. 广东石油化工学院 化学工程学院, 广东 茂名 525000;

2. 广东省石油化工资源清洁利用工程技术研究中心, 广东 茂名 525000)

摘要: 用 ONIOM2 方法 7T/45T 模型优化了含缺陷位 TS-1 分子筛(TS-d)催化氧化噻吩及甲基噻吩各步反应的反应物、过渡态、中间体和产物的结构. 我们结合实验数据, 得到的路线如下: 首先, TS-d 吸附 H_2O_2 , 然后经历质子转移生成单齿或双齿超氧化物中间体. 质子转移有两条途径, 单质子和双质子转移. 研究表明双齿比单齿超氧化物中间体的能量更低, 是更稳定的中间体. 因此采用双齿中间体继续反应. 噻吩和甲基噻吩氧化先形成亚砷, 再进一步氧化生成砷. 计算数据与实验结果一致.

关键词: 分子筛; 氧化脱硫; ONIOM2; 噻吩; 反应机理

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

液体燃料中的硫化物经过燃烧后, 产生的废气污染环境, 危害生态, 使汽车尾气净化器中催化剂中毒, 同时在炼油过程中, 有机硫化物还会腐蚀设备. 传统的加氢脱硫方法(HDS)需高温高压操作, 并且需要消耗大量氢气, 不能满足绿色生产超低硫燃油要求. 目前, 氧化脱硫方法(ODS)由于其温和的反应条件, 装置简单, 高效, 而成为研究热点.

分子筛作为催化材料在化工生产中起着越来越重要的作用^[1-2]. 钛硅分子筛(TS-1)与 H_2O_2 组合是一种环境友好的选择催化氧化体系, 对氧化脱硫反应也具有很高的活性. Vasile 等^[3]研究了芳香性硫化物在钛硅分子筛上与 H_2O_2 的氧化反应, 揭示了孔径、溶剂等因素对氧化脱硫的影响. 孔令艳等^[4]对 TS-1 催化氧化噻吩反应的动力学进行了测定, 得到了初步的动力学方程. Sengupta 等^[5]对介孔钛硅分子筛脱除苯并噻吩类硫化物进行了动力学研究, 得出反应活化能为 25.2 kJ/mol. 尽管钛硅分子筛在氧化脱硫领域取得了很大进展, 但存在以下两方面主要问题: 一方面是催化剂的选择性不高, 而导致的副反应使油品的质量下降. 另一方面, 是

催化剂的活性和寿命. 对含金属的分子筛, 孔径尺寸大小, 金属原子种类, 氧化剂, 溶剂等都会影响催化剂的活性和寿命. 因此, 催化氧化脱硫仍然需要进一步深入研究.

近年来, 分子筛的计算模拟, 如催化机理^[6-12], 吸附^[13-14]和动力学^[15-16]等受到大家的关注, 它可提供重要的信息来更好地解释实验现象微观反应机理.

Wells 等^[6]讨论了非缺陷硅分子筛 TS-1 钛与 H_2O_2 形成的 3 种稳定超氧中间体, 并且试图找到其与丙烯的反应途径. 但是丙烯和超氧基之间存在非常大的排斥力, 他们无法找到一个可行的途径进行反应. 而缺陷钛硅分子筛 TS-d 与 H_2O_2 形成的超氧中间体可以催化氧化烯烃环氧化. 因此我们采用含缺陷位钛硅分子筛(TS-d)为催化剂模型, 以 H_2O_2 作为氧化剂, 探究氧化脱除噻吩(Tp)及甲基噻吩(mTp)的反应机理, 反应过程如图 1 所示. 反应机理推测如下: 首先, H_2O_2 吸附到 TS-d 上形成钛超氧化物. 然后, 在钛超氧化物作用下, 噻吩氧化成亚砷. 最后, 亚砷进一步氧化成砷.

收稿日期: 2015-08-11; 修回日期: 2015-09-10.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21403038), 广东省自然科学基金(2015A030313892), 广东省科技计划项目(2014B090904082), 茂名市科技计划(2014084), 广东省攀登计划(pdjh2015b0355)(National Natural Science Foundation of China(21403038), Guangdong Provincial Natural Science Foundation(2015A030313892), the Guangdong Provincial Science and Technology Project(2014B090904082), Maoming Municipal Science and Technology Plan(2014084), Guangdong Province Climbing Program(pdjh2015b0355)).

作者简介: 周如金(1965-), 男, 博士, 教授, 石油产品的清洁化利用技术研究(Ru-jin Zhou(1965-), Male, Doctor, Professor, Clean technology research of petroleum products).

* 通讯联系人, E-mail: rujinzhou@126.com.

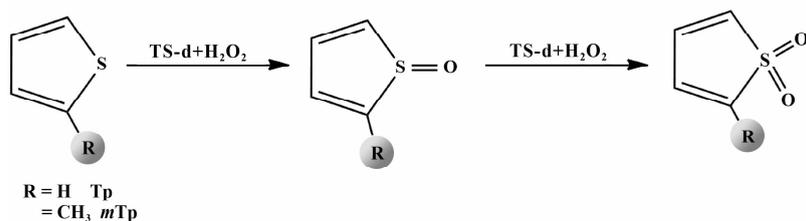


图1 TS-d 催化氧化噻吩及甲基噻吩的反应路径

Fig. 1 The reaction path for catalytic oxidative reaction of Tp and mTp with TS-d

1 计算模型及方法

缺陷钛硅分子筛用 45T 簇模型表示, 即 $\text{TiSi}_{44}\text{O}_{68}\text{H}_{52}$, 选自 ZSM-5 沸石晶体结构. T 的数量为框架中四配位的 Ti 和 Si 原子个数. Ti 在 TS-1 框架中的具体位置一直是实验^[17-20]和理论^[21-22]具有争议的问题. 研究揭示 Ti 原子在 MFI 框架中的分布不是随意的, 而依赖于合成条件^[22]. 在我们的模型中, 将 MFI 晶体框架中 T5 位置的 Si 原子移除来构造缺陷位置, 位于 T6 的相邻 Si 原子用 Ti 原子取代, 成为活性中心^[6,18,23]. 建模时产生的所有悬键都用 H 原子饱和. 所有稳定点和过渡态都使用 ONIOM2 ($\omega\text{B97X-D}/6-31+\text{G}(\text{d}, \text{p}) : \text{PM6}$) 优化. 7T 和噻吩类分子为高层, 其余部分为低层. $\omega\text{B97X-D}$ 对主族元素的热化学, 动力学和非共价作用描述较好. 在优化过程中, 高层原子全放开, 而低层原子则固定在晶格位置. 在此水平上进行频率分析, 保

证所有稳定点为能量上极小值点. 过渡态仅含唯一虚频, 并用 IRC 方法验证过渡态的正确性. 为得到更精确的能量, 我们对整个 45T 簇模型在 $\omega\text{B97X-D}/6-31+\text{G}(\text{d}, \text{p})$ 水平上进行单点能计算.

在气相中的吸附能 ΔE_{ads} 从公式 (1) 得到:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{complex}} - E_{\text{zeolite}} - E_{\text{adsorbate}} \quad (1)$$

在气相中的解吸能 ΔE_{des} 从公式 (2) 得到:

$$\Delta E_{\text{des}} = E_{\text{zeolite}} + E_{\text{adsorbate}} - E_{\text{complex}} \quad (2)$$

E_{complex} 为优化的吸附配合物的能量, E_{zeolite} 和 $E_{\text{adsorbate}}$ 分别为优化后的吸附剂 (即分子筛) 和吸附质分子的能量.

优化得到的 TS-d 结构列于图 2 中. Ti—O(Si) 键长约为 1.754 ~ 1.805 Å, 接近于用 XRD 测出来的实验值^[24], 1.793±0.007 Å 和用 EXAFS 测出来的 1.81±0.01 Å^[25-27], 而 Ti—O(H) 键为 1.914 Å. 所有计算在 Gaussian09 软件包上进行^[28].

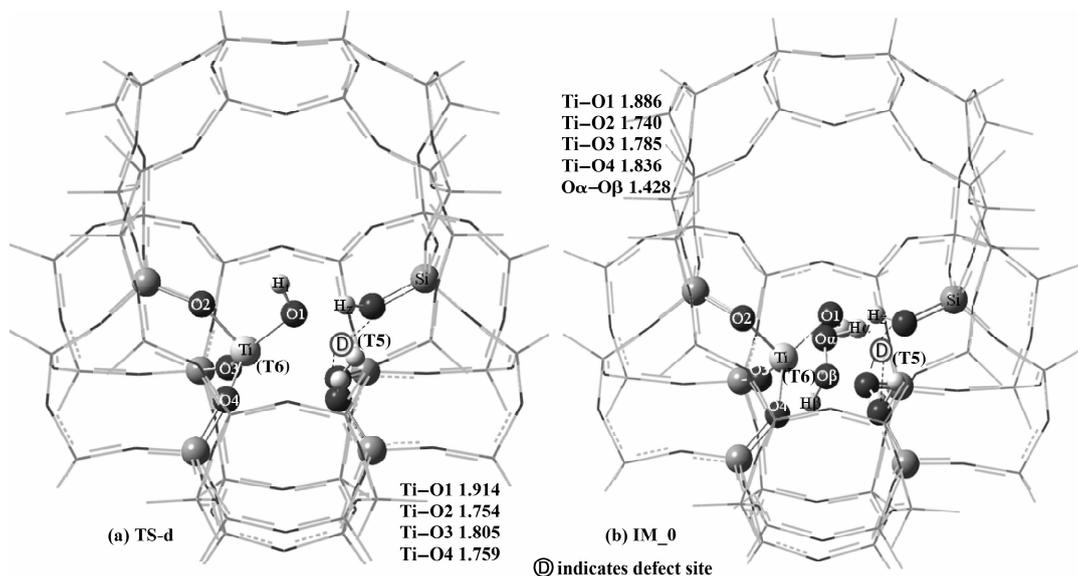


图2 TS-d 的 7T/45T 簇模型及 IM_0 的优化结构

Fig. 2 Presentation of the optimized cluster 7T/45T model of TS-d and IM_0 (bond length in Å)

The high level region is displayed with balls and sticks and the low level region is denoted by wireframes

2 结果与讨论

2.1 钛超氧化物中间体形成

首先, H_2O_2 分子接近 TS-d 的活性位置, 并通过两个氧原子(O_α 和 O_β)中的 O_α 与 Ti 原子成键, 形成 IM_0, 其为 H_2O_2 物理吸附到分子筛上的结构. 活性中心钛的几何结构由吸附前的扭曲的四面体结构变为吸附后的扭曲的八面体结构. 八面体构型包含 3 个 Ti—O—Si 桥连氧, 一个钛醇氧,

一个相邻的硅醇氧及 H_2O_2 中 O_α . 计算得出的 H_2O_2 分子吸附到 TS-d 的吸附能为 13.4 kcal/mol, 稍低于用 B3LYP 计算出的 17 kcal/mol^[23]. 能量差异可能主要是由于泛函不同造成的. 由于长程校正的杂化密度泛函 $\omega\text{B97X-D}$ 包含弱相互作用及色散校正, 因此被认为更适合描述具有弱相互作用的体系^[14].

由图 3 所示, TiOOH (η^1) 的形成经历两条途径, 双质子转移(DP)和单质子转移(SP)机理^[23].

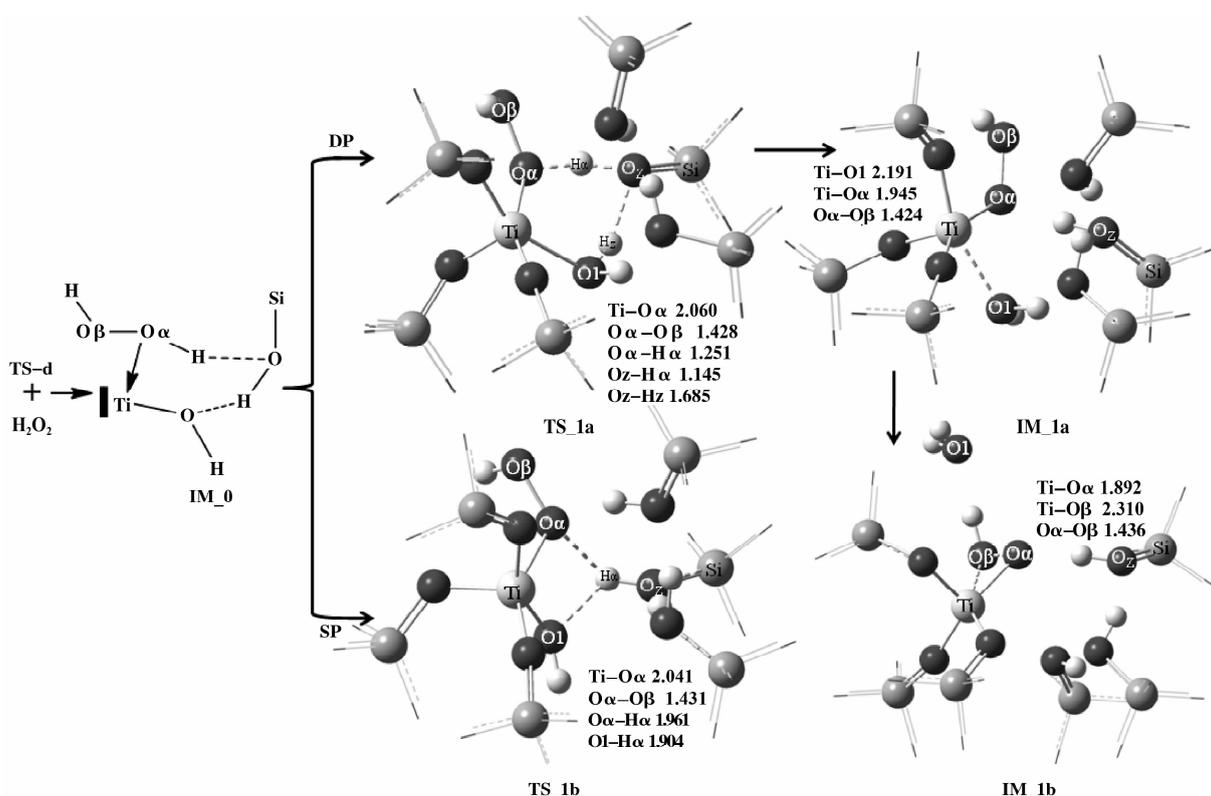


图3 钛超氧化物形成机理

Fig. 3 H_2O_2 activation mechanism and three Si—O simply represented as short vertical bars beside Ti

Only show high level

结果显示通过 TS_1a ($E_a = 2.4$ kcal/mol) 的 DP 机理更为有利. 两种质子转移路径都生成相同产物, 一个水分子和单齿钛超氧配合物 TiOOH (η^1), IM_1a. 最近的实验^[29]和理论^[23]文献都证明其异构体, 即双齿钛超氧化物 TiOOH (η^2), IM_1b, 单能点的计算表明, IM_1b 比 IM_1a 的能量更低, 是势能面上更稳定的活性中间体. 因此我们后面所述都采用 TiOOH (η^2) 来进一步反应, 且 IM_1b 中的水分子保留, 以部分模拟催化反应中的溶剂水所起的

作用.

2.2 TiOOH (η^2) 的 ODS 机理

2.2.1 亚砷形成机理 图 4 列出了钛超氧化物 TiOOH (η^2) 氧化 Tp(上排)及 $m\text{Tp}$ (下排)生成亚砷机理. 首先 Tp 和 $m\text{Tp}$ 通过弱相互作用吸附到双齿钛超氧化物 IM_1b 上, 形成 IM_2. 吸附热分别为 24.0 和 24.6 kcal/mol. 然后 S 原子进攻 O_α . 通过过渡态 TS_2 形成亚砷. 通过分析, TS_2 的振动模式对应着 Ti—O α 和 O α —O β 键的断裂, 同时 S—

$O\alpha$ 键的生成. 噻吩和甲基噻吩的活化能垒分别为 22.4 和 18.8 kcal/mol. 从其优化结构和主要键长可以看出, 甲基噻吩的过渡态结构要比噻吩的要松散一些, 因此对应的活化能垒也更低. IM_3 中亚砷上的 O 原子与 Ti 原子有配位作用, 分别为 1.542 和 1.546 Å, 因此中心 Ti 为五配位结构, 形成一个扭曲的三角双锥结构. 从图 4 可以看出, 在反应过

程中, 水分子未参与反应. 仅与反应中心形成弱氢键. 将水分子和亚砷移出催化体系, 即水和亚砷的解吸过程, 分别需要吸收能量 57.2 (Tp) 和 59.4 kcal/mol (*m*Tp), 从而使催化剂 TS-d 再生. 较高的解吸能说明 TS-d 对氧化产物起到一定吸附作用. 添加另一分子 H_2O_2 和亚砷又重新形成双齿钛超氧化物 IM_1b, 并开始下一步继续氧化, 砷的生成.

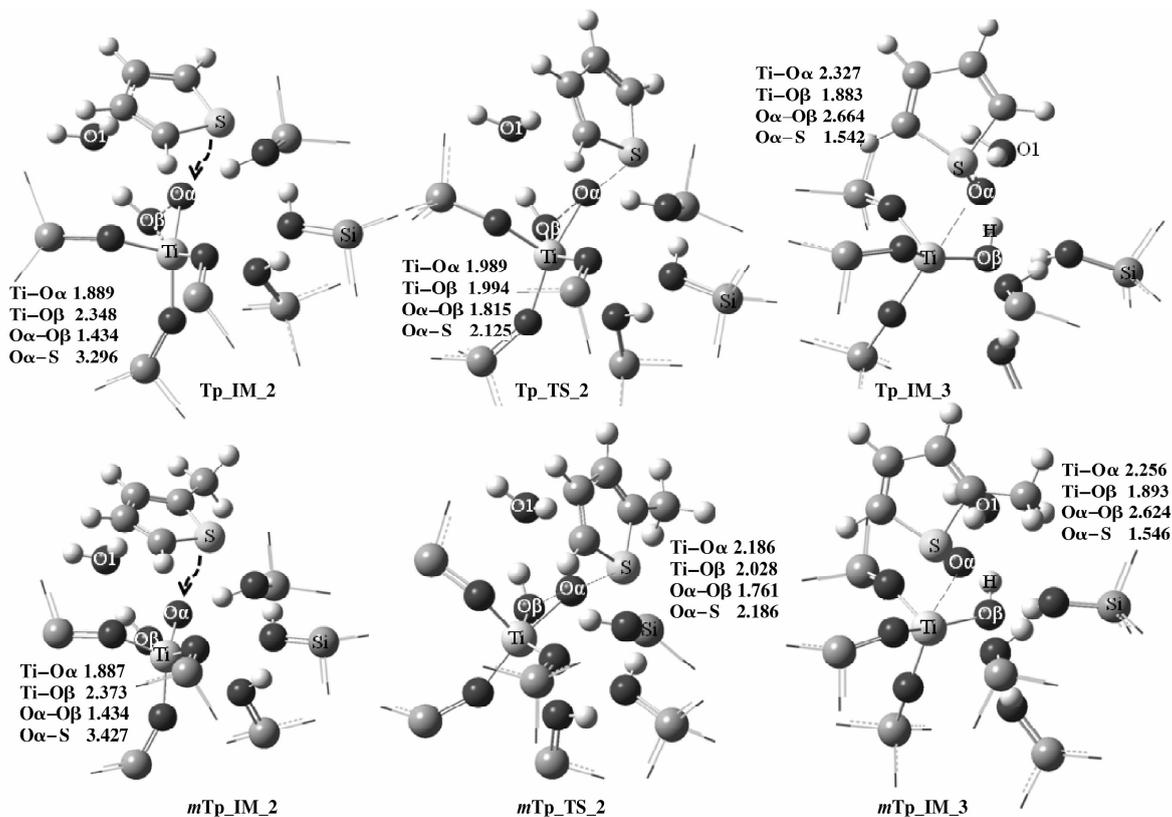


图 4 钛超氧化物氧化噻吩生成亚砷的机理

Fig. 4 The high level of the optimized geometrical structures (bond length in Å) of sulfoxide formation (the upper is Tp and the lower is *m*Tp)

2.2.2 砷形成机理 图 5 给出了钛超氧化物 $TiOOH$ (η^2) 继续氧化亚砷生成砷的反应机理. 首先亚砷通过物理吸附, 结合到双齿钛超氧化物 IM_1b 上, 形成 IM_4. 然后亚砷上的 S 原子进一步进攻 $O\alpha$, 经由过渡态 TS_3 形成稳定产物砷. 通过频率分析, TS_3 的振动模式都对应对着 Ti-O α 和 $O\alpha$ -O β 键的断裂, 同时 S-O α 键的生成. Tp 和 *m*Tp 由亚砷生成砷的活化能垒分别为 16.2 和 14.2 kcal/mol. 从其优化结构和关键键长可以看出, *m*Tp 由亚砷生成砷的过渡态结构要比 Tp 的要松散一些, 因此对应的活化能垒也更低. IM_5 中最终产物砷上的 O 原子与 Ti 原子有着比亚砷更强的配位作用,

分别为 1.470 (Tp) 和 1.476 Å (*m*Tp), 其中心 Ti 也为五配位结构, 形成一个扭曲的三角双锥结构. 从图 5 可以看出, 反应过程中水分子未直接参与氧化反应, 仅存在弱氢键作用. 将水分子和砷解吸可使 TS-d 再生, 分别需要吸收 41.5 (Tp) 和 46.8 kcal/mol (*m*Tp) 的能量. 高的解吸能意味着产物难以脱除, 易在分子孔道和表面形成积碳, 使催化剂活性降低.

综合上述分析, 我们得出 $TiOOH$ (η^2) 催化氧化噻吩和甲基噻吩的反应路径如图 6. 从图 6 可知, $TiOOH$ (η^2), IM_1b 是氧化反应的关键中间体, 也是催化剂的活性中心所在. 从整体势能面图 7 来

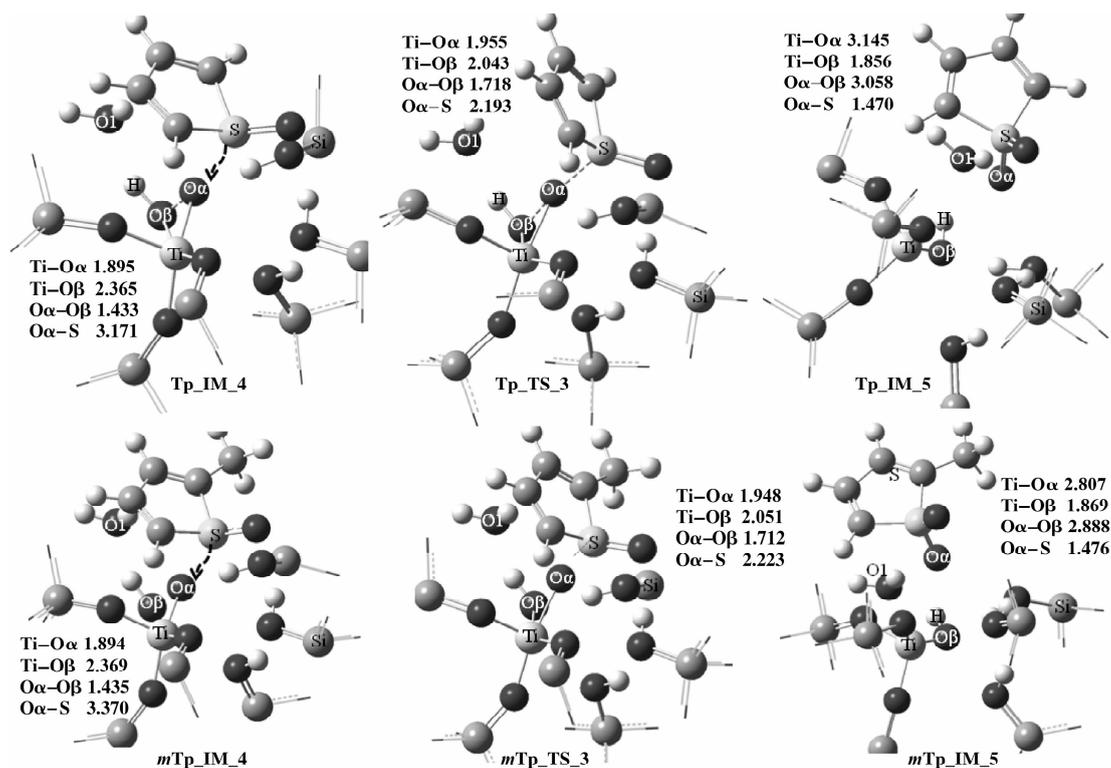


图5 钛超氧化物氧化亚砷生成砷的机理

Fig. 5 The high level of the optimized geometrical structures (bond length in Å) of sulfone formation (the upper is Tp and the lower is *m*Tp)

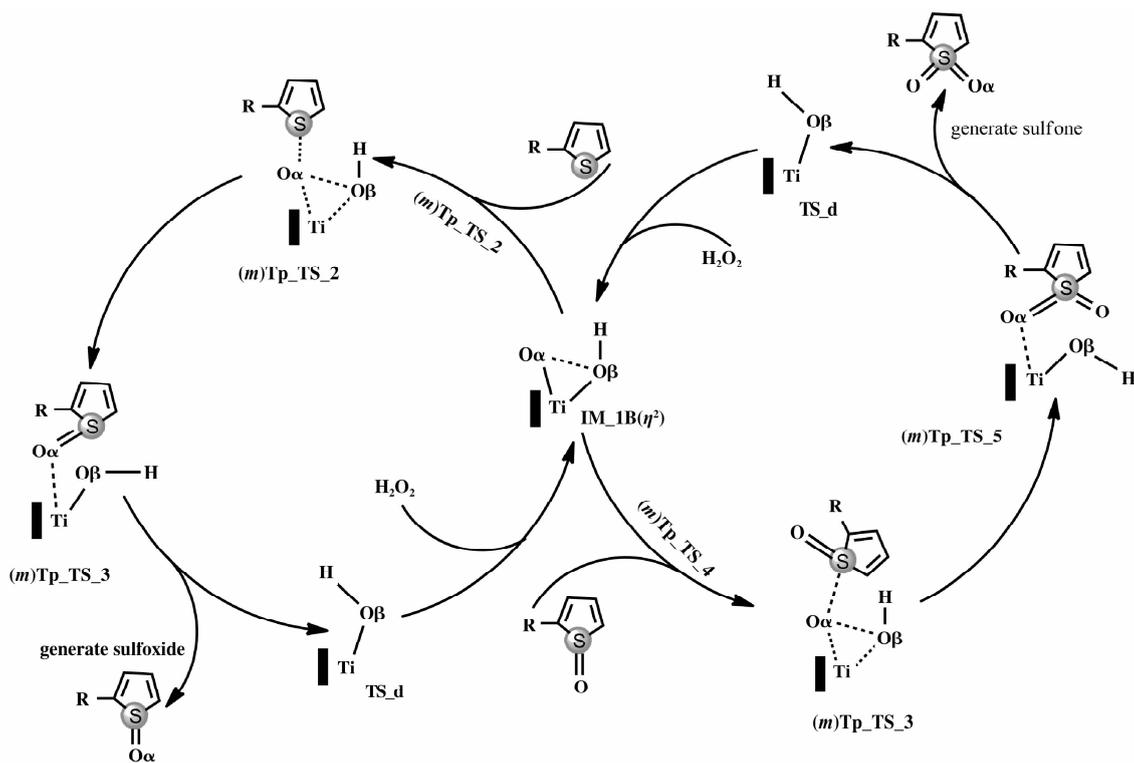
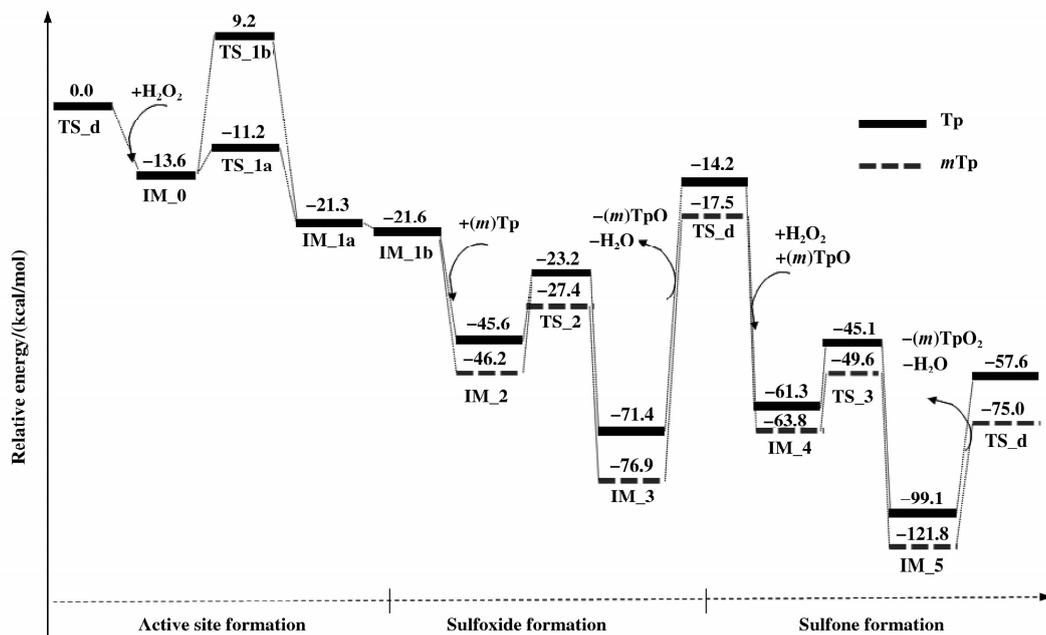


图6 TS-d 氧化 Tp 和 mTp 的反应路径示意图

Fig. 6 The reaction pathway of Tp and *m*Tp oxidation over TS-d (three Si — O represented as short vertical bars beside Ti)

图7 TiOOH (η^2 -O α)对Tp和mTp的ODS反应势能面图Fig. 7 Energetic profile of the ODS mechanism of Tp and mTp with TiOOH (η^2 -O α)

看,亚砷的形成是整个反应历程中的决速步骤. 有文献曾报道过噻吩在 H_2O_2 氧化下的反应机理,其活化能垒约为 $42.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [30-31], 远远高于有TS-d做催化剂的情况. 这说明TS-d作为催化剂在ODS过程中起到降低活化能垒,从而加快反应速率的作用. 另一方面, mTp的表观活化能要比Tp的低,说明mTp在钛硅分子筛上的反应性要比Tp更强.

TS-1催化氧化脱硫反应中,Ti中心处于溶剂化(水)的状态. Vasile等[3]和Kong等[4]研究了钛硅分子筛在不同溶剂(如水,甲醇,乙醇,乙腈等)下对硫化物的氧化反应. 实验表明,溶剂性质在液相催化反应中起着非常重要的作用,如产量,副产物,反应动力学等. 我们有限的计算只考虑气相中的反应机理,仅在一定程度上揭示分子筛氧化脱硫机理. 分子筛氧化脱硫的溶剂化效应是一个非常复杂且很复杂的课题,我们在这方面的工作正在进行中.

3 结论

采用量子化学方法 ONIOM2 研究含缺陷位钛硅分子筛 TS-d 催化氧化 Tp 和 mTp 的反应机理. 首先,TS-d 吸附 H_2O_2 , 形成中间体 IM_0, 其经历质子转移生成单齿超氧化物 IM_1a (η^1). 质子转移有两

条路径,单质子(TS_1b)和双质子转移(TS_1a). 计算结果显示双质子转移($E_a = 2.4 \text{ kcal/mol}$)在动力学上更有利. 研究表明双齿超氧化物 IM_1b (η^2) 是比 IM_1a (η^1) 更稳定的活性中间体. 吸附 Tp 及 mTp 的中间体 IM_2 经历过渡态 TS_2 形成亚砷产物 IM_3. 亚砷进一步氧化生成砷. 而亚砷和砷的脱附需要很高的脱附能,说明TS-d同时起到吸附脱硫作用,容易引起积炭失活. 分析总势能面,Tp和mTp的ODS的决速步为亚砷生成步骤,表观活化能分别为22.4和18.8 kcal/mol. 相较于无TS-d的ODS反应,表观活化能显著下降. 另外,甲基噻吩的反应性要比噻吩更强. 计算结果有助于从分子水平上理解钛硅分子筛的ODS反应机理.

参考文献:

- [1] a. Wang Xiao-xiao (王潇潇), Guo Shao-qing (郭少青), Zhang Wei (张伟). Effect of synthesis conditions on the crystallinity and catalytic performances of SAPO-11 molecular sieves (SAPO-11 分子筛合成条件对其结晶度与催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, 27(4): 295-306.
b. Zhang Ya-jing (张雅静), Deng Ju-lei (邓据磊), Wu Jing (吴静), et al. Influence of precipitator on catalysts for synthesis of dimethyl ether prepared by suspended co-

- precipitation method(沉淀剂对悬浮共沉淀法制备二甲醚催化剂的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 43-48.
- c. Li Bo (李波), Tang Zhi-cheng (唐志诚), Zhang Peng (张朋), *et al.* Low cost raw material for one step synthesis of small crystal ZSM-5 molecular sieve(低成本原料一步直接合成小晶粒 ZSM-5 分子筛) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(3): 227-234.
- d. Jia Miao-juan (贾妙娟), Li Xiao-feng (李晓峰), Pan Rui-li (潘瑞丽), *et al.* Rapid synthesis and characterization of Al-ITQ-13 zeolite (Al-ITQ-13 分子筛的快速合成及表征) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 97-104.
- [2] a. Zhang Jia-lin (张嘉霖), Sun Pei-yong (孙培永), Zhang Sheng-hong (张胜红), *et al.* Deactivation of TS-1 zeolites in the catalytic conversion of ethylene to ethylene glycol (乙烯催化转化制备乙二醇反应中 TS-1 分子筛的失活) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 229-237.
- b. Wang Han-lu (王寒露), Zhou Jian-min (周建敏), Zhou Ru-jin (周如金), *et al.* Reaction mechanism of cyclohexanone oximeto ϵ -caprolactam catalyzed over H-ZSM-5: An ONIOM study (H-ZSM-5 催化环己酮肟制 ϵ -己内酰胺反应机理的 ONIOM 研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 376-383.
- c. Dai Rong (代蓉), Yang Dong-hua (杨冬花), Zheng Zi-liang (郑子良), *et al.* Theoretical study on the acidity of neighboring acid sites in EU-1 zeolite and its acidity characterization (EU-1 分子筛相邻酸性位点的 DFT 计算和酸性表征) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 474-484.
- d. Aisha · Nulahong (艾沙·努拉洪), Mo Wen-long (莫文龙), Ma Feng-yun (马凤云). The performance of Au/HZSM-5 catalysts for the conversion of n-butane based on micro-scale pulse reactor (基于脉冲微反装置的 Au/HZSM-5 催化剂上正丁烷反应性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(6): 544-552.
- e. Yang Dong-hua (杨冬花), Shi Bao-bao (石宝宝), Dai Rong (代蓉), *et al.* Synthesis and density functional theory studies of ITQ-13 zeolites (ITQ-13 分子筛合成及 DFT 理论计算) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(6): 564-573.
- f. Wu Lei (吴磊), Zhang Bo (张波), Tang Ming-Hui (汤明慧). Epoxidation reaction of cyclohexene over NaPMoO/Ti-MCM-41 (NaPMoO/Ti-MCM-41 催化环己烯环氧化反应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 138-144.
- [3] Hulea V, Fajula F, Bousquet J. Mild oxidation with H_2O_2 over Ti-containing molecular sieves—a very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels [J]. *J Catal*, 2001, **198**: 179-186.
- [4] Kong L, Li G, Wang X. Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of thiophene over TS-1 using H_2O_2 under mild conditions [J]. *Catal Lett*, 2004, **92**(3/4): 163-167.
- [5] Sengupta A, Kamble P D, Basu J K, *et al.* Kinetic study and optimization of oxidative desulfurization of benzothiophene using mesoporous titanium silicate-1 catalyst [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, **51**(1): 147-157.
- [6] Wells D H, Delgass W N, Thomson K T. Evidence of defect-promoted reactivity for epoxidation of propylene in titanosilicate (TS-1) catalysts: A DFT study [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(9): 2956-2962.
- [7] Sirijaraensri J, Limtrakul J. Effect of the acidic strength on the vapor phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over the MFI zeolite: an embedded ONIOM study [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, **11**(3): 578-585.
- [8] Hansen N, Kerber T, Sauer J, *et al.* Quantum chemical modeling of benzene ethylation over H-ZSM-5 approaching chemical accuracy: a hybrid MP2:DFT study [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(33): 11525-11538.
- [9] Van Speybroeck V, Van der Mynsbrugge J, Vandichel M, *et al.* First principle kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(4): 888-899.
- [10] Dumrongrak P, Ruangpornvisuti V. Theoretical investigation of ethanol conversion to ethylene over H-ZSM-5 and transition metals-exchanged ZSM-5 [J]. *Catal Lett*, 2012, **142**(1): 143-149.
- [11] Li Ling-ling (李玲玲), Nie Xiao-wa (聂小娃), Song Chun-shan (宋春山), *et al.* Isomerization mechanism of xylene catalyzed by H-ZSM-5 molecular sieve (H-ZSM-5 分子筛催化二甲苯异构化的反应机理) [J]. *Acta Phys -Chim Sin*, 2013, **29**(4): 754-762.
- [12] Li Ling-ling (李玲玲), Michael J J, Nie Xiao-wa (聂小娃), *et al.* Reaction mechanism of methylation of 4-methylbiphenyl with methanol over H-ZSM-5 zeolite (H-ZSM-5 分子筛催化 4-MBP 与甲醇甲基化的反应机理) [J]. *Acta Phys -Chim Sin*, 2015, **31**(1): 56-66.
- [13] Yang G, Pidko E A, Hensen E J M. Structure, stability, and lewis acidity of mono and double Ti, Zr, and Sn framework substitutions in BEA zeolites: a periodic den-

- sity functional theory study[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(8): 3976–3986.
- [14] Van der Mynsbrugge J, Hemelsoet K, Vandichel M, *et al.* Efficient approach for the computational study of alcohol and nitrile adsorption in H-ZSM-5[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(9): 5499–5508.
- [15] Maihom T, Boekfa B, Sirijaraensre J, *et al.* Reaction mechanisms of the methylation of ethene with methanol and dimethyl ether over H-ZSM-5: an ONIOM study[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(16): 6654–6662.
- [16] Tranca D C, Hansen N, Swisher J A, *et al.* Combined density functional theory and monte carlo analysis of monomolecular cracking of light alkanes over H-ZSM-5[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(44): 23408–23417.
- [17] Marra G L, Artioli G, Fitch A N, *et al.* Orthorhombic to monoclinic phase transition in high-Ti-loades TS-1: an attempt to locate Ti in the MFI framework by low temperature XRD[J]. *Micro Mes Mat*, 2000, **40**(1/3): 85–94.
- [18] Lamberti C, Bordiga S, Zecchina A, *et al.* Ti location in the MFI framework of Ti-Silicalite-1: a neutron powder diffraction study[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**(10): 2204–2212.
- [19] Hijar C A, Jacubinas R M, Eckert J, *et al.* The siting of Ti in TS-1 is non-random. powder neutron diffraction studies and theoretical calculations of TS-1 and FeS-1 [J]. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(51): 12157–12164.
- [20] Henry P F, Weller M T, Wilson C C. Structural investigation of TS-1: determination of the true nonrandom titanium framework substitution and silicon vacancy distribution from powder neutron diffraction studies using isotopes [J]. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(31): 7452–7458.
- [21] Yuan S, Si H, Fu A, *et al.* Location of Si vacancies and [Ti(OSi)₄] and [Ti(OSi)₃OH] sites in the MFI framework: a large cluster and full ab initio study[J]. *J Phys Chem A*, 2011, **115**(5): 940–947.
- [22] Gamba A, Tabacchi G, Fois E. TS-1 from first principles[J]. *J Phys Chem A*, 2009, **113**(52): 15006–15015.
- [23] Panyaburapa W, Nanok T, Limtrakul J. Epoxidation reaction of unsaturated hydrocarbons with H₂O₂ over defect TS-1 investigated by ONIOM method: formation of active sites and reaction mechanisms [J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(8): 3433–3441.
- [24] Lamberti C, Bordiga S, Arduino D, *et al.* Evidence of the presence of two different framework Ti(IV) species in Ti-Silicalite-1 in vacuo conditions: an EXAFS and a photoluminescence study[J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**: 6382–6390.
- [25] Pei S, Zajac G W, Kaduk J A, *et al.* Re-investigation of titanium silicalite by X-ray absorption spectroscopy: are the novel titanium sites real? [J]. *Catal Lett*, 1993, **21**(3/4): 333–344.
- [26] Davis R J, Liu Z, Tabora J E, *et al.* X-ray absorption spectroscopy of Ti-containing molecular sieves ETS-10, aluminum-free Ti-β, and TS-1[J]. *Catal Lett*, 1995, **34**(1/2): 101–113.
- [27] Bordiga S, Coluccia S, Lamberti C, *et al.* XAFS study of Ti-silicalite: structure of framework Ti(IV) in the presence and absence of reactive molecules (H₂O, NH₃) and comparison with ultraviolet-visible and IR results [J]. *J Phys Chem*, 1994, **98**(15): 4125–4132.
- [28] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09, Revision D. 01; Gaussian Inc. Wallingford, CT, 2013.
- [29] Wang L, Xiong G, Su J, *et al.* In situ UV raman spectroscopic study on the reaction intermediates for propylene epoxidation on TS-1 [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(16): 9122–9131.
- [30] Zeng X, Wang H, De Yonker N J, *et al.* Reaction mechanism of oxidative desulfurization of heterocyclic organic sulfides: a computational study [J]. *Theor Chem Acc*, 2014, **133**: 1498–1503.
- [31] Xu H, Han Z, Zhang D, *et al.* Theoretical elucidation of the dual role of [HMIm]BF₄ ionic liquid as catalyst and extractant in the oxidative desulfurization of dibenzothiophene [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2015, **398**: 297–303.

Quantum Chemical Study on TS-1 Oxidation of Thiophene and Methylthiophene Reaction Mechanism

WANG Han-lu¹, YU Si-yu¹, PENG Jing¹, ZHOU Ru-jin^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China;

2. Technology Research Center for Petrochemical Resources Clean Utilization of Guangdong Province, Maoming 525000, China)

Abstract: The oxidative desulfurization of thiophene (Tp) and methylthiophene (mTp) over defect TS-1 (TS-d) catalyst was investigated using 7T/45T two-layered ONIOM2 method. The following oxidation mechanism at TS-d was hypothesized: First, H₂O₂ adsorbed to TS-d, then underwent proton transfer to generate monobidentate titanium hydroperoxo complex. There are two ways to proton transfer, a single proton and double proton transfer. Studies have shown that the isomer of bidentate titanium hydroperoxo complex is more reactive and slightly more stable. Therefore, the reaction was continued with bidentate titanium hydroperoxo complex. Tp and mTp were oxidized to sulfoxide, and further oxidized to sulfone. The calculated data are consistent with the experimental results.

Key words: molecular sieve; oxidative desulfurization; ONIOM2; thiophene; reaction mechanism

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综合述评等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被 EI、美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大 16 开本，约 16 万字，每册定价 30.00 元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。