

Cu²⁺ 对分馏段大庆常顶油不同砷形态的选择性吸附性能研究

孟祥祺¹, 赵晓龙¹, 苏国平², 赵悦², 王晓菁¹, 黎胜可¹, 施岩^{1*}

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001;

2. 中石油抚顺石化分公司, 辽宁抚顺 113003)

摘要: 利用共沉淀法制备载体 Al₂O₃-SiO₂, 采用等体积浸渍法考察了 Cu/Al₂O₃-SiO₂ 催化剂对大庆常顶油品 30~80、80~135、135℃ 以上 3 种馏分下不同砷形态的脱除性能。BET、XRD、SEM、FT-IR 表征及评价分析结果表明, 以活性组分 Cu²⁺ 担载介孔结构较为宽泛的 Al₂O₃-SiO₂ 对大于 135℃ 馏分中主要以三乙砷、苯基砷形式存在的砷化物表现出最佳的吸附脱除效果。为进一步对其选择性吸附进行分析, 采用密度泛函理论 B3LYP 方法, 研究了金属离子 Cu²⁺ 对不同有机砷形态的络合吸附性能, 计算结果得出, 当 R-As 与 CuO 发生吸附作用时, 随着 R-基中碳原子数目的增加, As-Cu 键长缩短, 砷化物与铜物种的相互作用能更小, 形成的配合物更加稳定。

关键词: Cu²⁺ 探针; Al₂O₃/SiO₂; 脱砷

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)06-0130-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.06.027

Selective adsorption performance of Cu²⁺ on different forms of arsenic in top gasoline of atmospheric tower in fractionating section for Daqing crude oil

MENG Xiang-qi¹, ZHAO Xiao-long¹, SU Guo-ping², ZHAO Yue², WANG Xiao-qiang¹,

LI Sheng-ke¹, SHI Yan^{1*}

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113003, China)

Abstract: Al₂O₃-SiO₂ carrier is prepared by the co-precipitation method. The equal volume impregnation method is used to evaluate the arsenic removal performance of Cu/Al₂O₃-SiO₂ catalyst for different arsenic forms in top gasoline of atmospheric tower refining Daqing crude oil in fractionating sections at 30-80°C, 80-135°C and >135°C. The characterization results through BET, XRD, SEM, FT-IR and experimental results show that the active component Cu²⁺ loaded Al₂O₃-SiO₂ with broader mesoporous exhibits the best removal effect on the fractions higher than 135°C which contains mainly triethylarsenic and phenylarsenic. In order to further analyze catalyst's selective adsorption, the density functional theory B3LYP method is used to study the complex adsorption properties of metal ions Cu²⁺ to different organic arsenic forms. The results show that the interaction energy between R-As and CuO becomes lower and the formed complexes are therefore getting more stable when the adsorption occurs between organic arsenic compounds and copper species with the increase of the number of carbon atoms in R-radical and As-Cu bond length decreases.

Key words: cuprous probes; Al₂O₃-SiO₂; arsenic removal

油品中的砷常以有机砷的形式存在, 在催化裂化和催化加氢过程中, 由于砷的最外层电子数为 4s²4p³, 砷(Ⅲ)的最外层可提供一副共用电子对, 非常容易与钯及铂等贵金属及下游的活性金属催化剂发生反应, 使催化剂永久失活, 影响后续工段的催化效果及带来巨大的经济损失。当汽油中的砷随汽车尾气排放到大气中, 对环境及人类健康也是一种威胁, 因此, 将油品中的砷去除有着非常重要的现实意

义。近年来, 我国在油品脱砷的研究中取得了较好的成绩, 尤其在临氢脱砷领域^[1]。临氢脱砷多以 Ni 为主要活性组分, 担载不同的载体, 在一定条件下, 不同形式的砷化物裂解成 AsH₃ 的形式, 进入催化剂体相与活性金属反应达到固砷的目的, 因此砷容大, 需要较高的温度下进行。但由于汽油、石脑油等轻质油品中含有大量的不饱和键, 加氢脱砷的温度相对要求较高, 在反应过程中不仅降低了汽油的辛

收稿日期: 2018-09-23; 修回日期: 2019-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(21476101); 辽宁省博士科研启动基金(20170520251); 辽宁省教育厅资助项目(L2016020, L2017LFW008); 辽宁石油化工大学科研启动基金(2017XJJ-006)

作者简介: 孟祥祺(1986-), 男, 硕士研究生, 研究方向为油品脱砷剂的制备与表征, mengxiangqi1234@163.com; 施岩(1976-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为催化剂及助剂研发、清洁燃料生产工艺, 通讯联系人, shiyan1816@163.com。

烧值,而且带来一系列的副反应,结焦堵塞设备,使催化剂失活,近年来,研究者们又把目光转到了常温脱砷这一方法。常温脱砷以化学吸附为主,砷化物与活性相结合产生电子云偏移,与活性相结合吸附在载体化学表面。目前,脱砷剂及脱砷性能的优劣主要取决于砷化物与脱砷活性相之间的化学作用本质(称为价键因素)、砷化物和石油烃体积因素和脱砷剂孔结构因素^[5]。国内已经开发不少常温脱砷剂,多用于前脱砷工艺或是含有不饱和键的油品中砷的脱除,基本均以1种或2种活性金属担载不同的载体上,如北京化工研究院研发的DTS型催化剂;齐鲁石油化工研究院研制的以 γ -Al₂O₃、硅铝酸盐分子筛、少量的高岭土、高岭石或二氧化硅混合无活性金属的TAS-958型脱砷剂;西北化工研究院研制的TAS-5脱砷剂;上海化工研究院研制的C-01、C-02,以及以过渡金属Ah、Ag为活性组分担载CuO-ZnO-Al₂O₃的C-98型脱砷剂^[3]。目前,有的在实际生产中取得了较好的效果,脱砷后的油品的砷质量浓度小于20 μg/L,有的或是寿命短、砷容小,未能达到脱砷要求。

油品中砷的形式复杂,随着检测手段的提高和研究的深入,越来越多的有机砷被证实,但由于油品中的有机砷化物形态难以常规的分析方法测得,因此文献鲜有关于活性金属对不同种砷形式的吸附性能的报道和研究。了解活性金属、载体及砷形式相互之间的作用关系,对脱砷的选择性脱除、提高脱除效果有着非常重要的现实指导意义,因此,笔者以Cu²⁺为探针担载Al₂O₃-SiO₂,考察了对大庆常顶油不同馏段下的不同砷形式的吸附脱除性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

硫酸铝,AR,国药集团化学试剂有限公司;水玻璃,CP,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠,AR,国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸,AR,国药集团化学试剂有限公司;硝酸铜,AR,国药集团化学试剂有限公司。集热式磁力搅拌器,上海浦东物理光学仪器厂生产;磁力搅拌加热板,巩义市予华仪器有限公司生产;原子吸收分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司生产。

1.2 催化剂表征

利用TriStar II 3020美国麦克仪器公司生产的N₂吸附仪于-196℃测试该样品的吸附等温线、比表面积和孔径分布,比表面积根据Brunauer-Emmett-

Teller(BET)方程进行计算;总孔容被认为是在相对压力为0.98时所吸附的液氮的体积;横截面积按照0.162 nm²计算,介孔孔容根据BJH方程计算;孔径分布根据Barrett, Joyner和Halenda(BJH)模型计算。

利用德国布鲁克公司生产的D8 Advance型XRD衍射仪对样品进行测定,采用步进马达进行定位,Cu Kα靶,扫描角度为0~90°,扫描速度为0.02°/s。

利用安捷伦科技有限公司生产的FTIR-660+进行FT-IR分析,光谱范围为500~4 000 cm⁻¹,分辨率为2 cm⁻¹,波数精度为0.05 cm⁻¹。

利用Hitachi S4800型扫描电子显微镜于20 kV下观察该样品的微观结构和形貌。

1.3 载体及催化剂制备

称取一定量硫酸铝粉溶于去离子水中,调节浓度为0.1 mol/L,向溶液中加入一定量硫酸钠,室温下混合搅拌溶解,蠕动泵加入水玻璃,控制滴加速度,同时用氢氧化钠溶液调节溶液pH=6,滴加完全后,80℃水浴中老化1 h,过滤,洗涤,干燥,马弗炉550℃煅烧,制得硅铝载体。测得硅铝载体的吸水率为170%,等体积配制10%的硝酸铜溶液,浸渍于载体上,120℃干燥,400℃煅烧制得脱砷催化剂。

1.4 原料油蒸馏切分及评价方法

采用大庆常顶油为评价原料油,常温下蒸馏切割至3组馏分:30~80℃(室温30℃)、80~135℃、>135℃,称取等体积3种馏分油品置于锥型瓶中,分别加入制得的脱砷剂及载体,隔绝空气40℃下磁力搅拌4 h后,过滤油品,回收催化剂。采用同样的评价方法称取全组分大庆常顶油品,加入制得的未负载活性组分的Al₂O₃-SiO₂载体,载体脱砷全馏分油品记作0,未用于脱砷的负载10%Cu物种的催化剂记作0-cat;30~80℃馏分油品记作I,回收的催化剂记作I-cat;80~135℃馏分油品记作II,回收的催化剂记作II-cat;>135℃馏分油品记作III,回收的催化剂记作III-cat。其中脱砷前后的油品中砷含量采用石墨炉原子吸收光谱法测得。

2 结果与讨论

不同馏分下油品的物化性质如表1所示。采用所建立的快速评价筛选脱砷方法对不同馏分油品进行脱砷评价,结果如图1所示。利用载体评价了未切割的原料油做了对比实验,实验结果表明,砷质量浓度为610 μg/L的大庆全组分常顶油经Al₂O₃-SiO₂载体吸附评价后的砷质量浓度仍为605.90 μg/L,说明该载体对原料油的砷化物几乎没有脱出

效果,脱除率仅为 0.82%。当负载铜物种之后,3 种馏分油品的砷质量浓度有不同程度降低,其中 3 组馏分中油品的脱除率分别为 12%、69.5%、79.06%,从砷化物的质量浓度可以看出,其中大部分砷化物都集中在了大于 135℃ 馏分的重组分中,该组分的脱砷率也达到了相对最高 79.06%,因此,未负载铜物种的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 载体本身几乎没有脱砷性能,不是影响脱砷效果的关键因素,且 30~80℃ 馏分及 80~135℃ 馏分油品的脱除率及脱除效果也相对较差,大于 135℃ 馏分油品脱砷效果最佳。

表 1 不同馏分下油品的物化性质

馏分/℃	$\rho(\text{As})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$		碳数	主要砷形式
	反应前	反应后		
30~80	0.75	0.66	C4~C7	二甲砷、乙砷
80~135	4.00	1.22	C5~C9	三甲砷、三乙砷
>135	602.62	126.70	C8~C12	二苯基甲砷、三苯基砷

注:碳数根据 pona 分析获得;主要砷形式根据文献[2]得出。

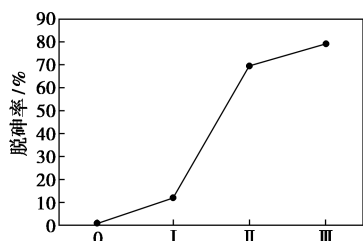


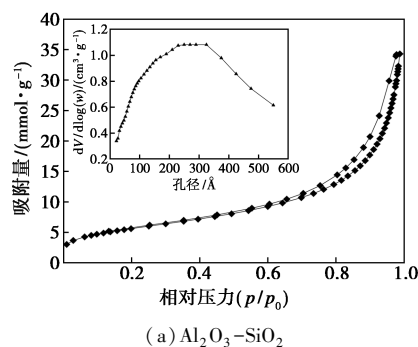
图 1 载体及催化剂应用于不同馏分下油品的脱砷评价结果

载体及 10% Cu 催化剂的结构性质见表 2。载体及催化剂的吸脱附等温线及孔径分布如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,硅铝载体的吸脱附等温线出现了闭合回线,符合 IUPAC 分类标准中的 IV 型,等温线狭长而陡峭,说明孔分布较广。从孔径分布曲线可以看出,从 2.5 nm 到 55 nm 均有不同程度的介孔分布,30 nm 左右的孔分布较为集中,整体上孔径较为宽泛。评价结果表明,载体在脱砷评价实验中几乎无脱砷能力,因此该载体的孔结构对不同种砷的形态并无特殊的选择性吸附性能,而脱砷性能主要由活性金属 Cu^{2+} 与载体的协同作用带来。由图 2(b)中可以看出,孔径分布及吸附等温线均有一定程度的变化,说明 Cu 物种堵塞了载体的一些孔道,但孔结构的分布与原来基本相同,且仍留有较为丰富的比表面积及宽泛的孔径分布,较大的孔径及较为宽泛的孔结构分布有利于分子进入内部,增加催化活性位^[15-16],因此,10% 铜的负载量并不会造

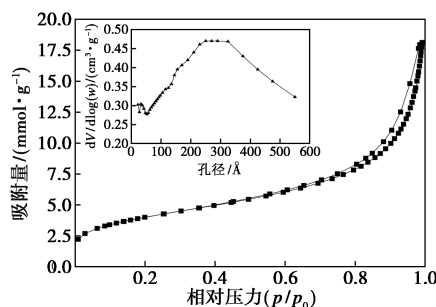
成孔结构对砷化物的吸附影响。在本方法的考察中,载体并不是影响脱砷效果及选择性的关键因素。

表 2 样品结构性质

样品	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/ Å	孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
载体	459.0	103	1.21
10%Cu 催化剂	325.3	77	0.62



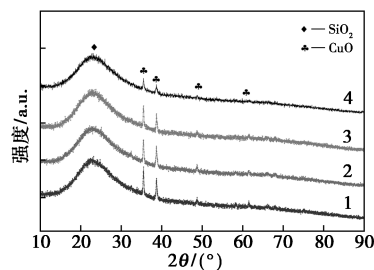
(a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$



(b) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

图 2 载体及催化剂的吸脱附等温线及孔径分布

不同馏分中脱砷催化剂的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可以看出,载体晶形结构相对较差,因此可以带来相对较高的比表面积及表面吸附活性位。 22° 为无定形 SiO_2 的特征峰, 35° 、 38° 、 48° 、 61° 为 CuO 的特征峰,可见煅烧温度及方法使负载的硝酸铜分解转化成 CuO 形式,其中 III-cat 段样品的 CuO 特征峰强度明显减弱,说明砷化物与 Cu^{2+} 的结合使 CuO 物种的特征峰得到掩盖,而 I-cat、II-cat 的峰强度



1—0-cat; 2—I-cat; 3—II-cat; 4—III-cat

图 3 不同馏分中脱砷催化剂的 XRD 图谱

也有不同程度减弱,结合评价结果可知,峰面积的减少与砷化物的吸附配位量有关。图中并未得到Al₂O₃相关特征峰,这与冯坚等^[8]所得的结论一致,Al³⁺的比例较低,且载体的分散度较高,进入了SiO₂网络结构内部。

不同放大倍数下的4组催化剂的SEM图如图4所示。由图4可以看出,载体以球形粒子存在,有一定程度的团簇形成,晶形较差,与XRD结论一致,颗粒表面光滑,大小相对均匀,粒径平均在30~50 nm,根据BET、XRD表征结果并结合SEM图片可以得出,Al₂O₃、SiO₂粒子的堆积及团簇的形成是带来孔结构较为宽泛和平均孔径相对较大的一个重要因素。

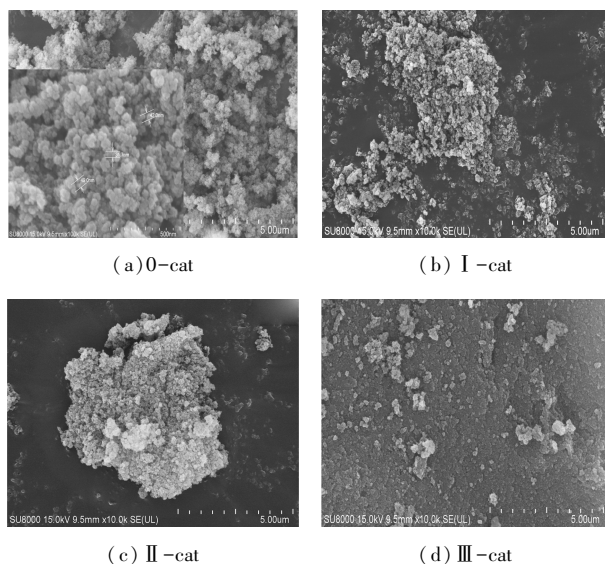


图4 脱砷催化剂的SEM图

不同馏分下脱砷催化剂的FT-IR图谱如图5所示。由图5可以看出,在800 cm⁻¹及1 050 cm⁻¹处为无定形的SiO₂弯曲震动峰,4种样品在该处的峰强度及面积无变化,说明载体对砷化物本身并无吸附性能,无化学键的产生,与评价结果一致。其中I-cat、II-cat、III-cat 3组逐渐出现了1 450、2 900 cm⁻¹处的伸缩震动峰,III-cat样品峰强度相对最为明显。1 450 cm⁻¹处为芳环的伸缩震动,2 900 cm⁻¹处为C—H的伸缩震动,结合XRD的表征结果表明,有机砷已在催化剂表面与Cu²⁺产生了化学键,形成了配合物。其中III-cat峰强度最大,II-cat次之,I-cat最弱,而未做评价的空白样品0-cat未观测到相应的伸缩振动峰,这种峰强度的规律变化也表明,砷化合物与Cu²⁺形成的配位量的增加,进而反应出吸附量的变化。

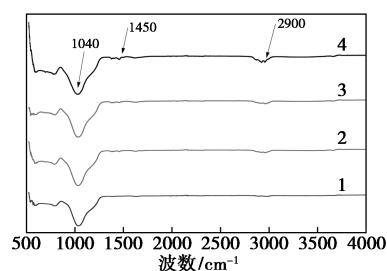


图5 不同馏分下脱砷催化剂的FT-IR图谱

图5 不同馏分下脱砷催化剂的FT-IR图谱

为进一步分析验证CuO对不同砷形态的选择性机理,采用文献[5]所述的方法,利用Gaussian03软件包,采用B3LYP泛函数模型在6-31G(d)基组水平上通过Berny能量梯度解析进行结构优化,在6-311+G(2df,2p)基组水平上进行体系的能量计算,对9种有机砷形态在CuO上的吸附行为进行分析,由于前期研究已对砷形式与Cu⁻的几何构型进行了结合优化,为减少工作量,直接采用统一的经典四面体结构进行考查换算,即CuO中Cu²⁺与As原子成键,与R1、R2(H)、R3(H)形成四面体结构,As原子在四面体中心,其中R-As与CuO相互作用的吸附能为 $\Delta E = E_{RAS+CuO} - E_{RAS} - E_{CuO}$, $E_{RAS+CuO}$ 为CuO吸附了R-As后的能量, E_{RAS} 为砷化物的能量, E_{CuO} 为CuO的能量,环境条件为298.15 K、1.013×10⁵ Pa。

不同砷化物的键长及相互作用能的优化结果如表3所示。由表3可以看出,当不同形式的砷化物与CuO接触形成配合物时,键长均发生了一定程度的变化,9组不同形式的砷化物的C—As键均得到了不同程度的缩短,其中甲基态中的Me₂As的键长变化最为明显,缩短了2.6 pm,键长收缩最小的为Me₁As、Ph₃As,为0.6 pm。表明当砷化物在与吸附剂CuO发生作用时,其本身的结构也得到了加强,As—Cu键在甲基、乙基、苯基中键长逐渐缩短,成规律性的变化,即(Me₁—AS, Me₂—AS, Me₃—AS) > (Et₁—AS, Et₂—AS, Et₃—AS) > (Ph₁—AS, Ph₂—AS, Ph₃—AS),说明有机砷在与铜物种结合成配合物时,带有苯基态的砷化物则更为稳定,相互作用更强,乙基次之,甲基最弱;同时,当CuO发生配位的同时,Cu—O键随之增长,得到了不同程度的弱化。因此在形成的R—As—Cu—O键系中,键能方向向着—As进行偏移,也间接证明了BAR理论^[21],当金属离子与砷配位时,C—As键会得到加强,表现为C—As键长缩短。As—H键也同样得到了加强,因为砷的电负性(2.0)小于氢的电负性(2.1),因此,

As 更容易的给出孤对电子与配位体 Cu 结合,因此,有机砷中的—As 键会推动砷化物与 Cu 离子的结合,而弱化有机物与 Cu 粒子表面的竞争。相互作用能显示:在甲基砷的铜配合物中,随着甲基数目的增加, ΔE 更小,说明形成的配合物也更加稳定,这种变化规律在乙基砷、苯基砷的铜配物种同样得到了相应的结果。从形成的配合物的总体上分析,这种能量的降低有着 $\text{Me}-\text{As} < \text{Et}-\text{As} < \text{Ph}-\text{As}$ 的趋势及规律,因此,当 $\text{R}-\text{As}$ 与 CuO 发生配位反应时,随着 R-基中碳原子数目的增加, $\text{As}-\text{Cu}$ 键长缩短,砷化物与铜物种的相互作用能更小,因此形成的配合物更加稳定。

表 3 不同砷化物的键长及相互作用能的优化结果

	R—As/	R—As(—Cu)/	As—Cu/	Cu—O/	$\Delta E/$
	pm	pm	pm	pm	($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Me ₁ -As-CuO	198.4	197.8	212.9	178.4	-230.67
Me ₂ -As-CuO	198.0	196.9	212.1	179.2	-201.75
Me ₃ -As-CuO	197.7	195.1	221.6	190.4	-198.17
Et ₁ -As-CuO	209.8	208.7	210.7	211.6	-259.78
Et ₂ -As-CuO	206.9	206.2	210.5	220.5	-230.67
Et ₃ -As-CuO	199.5	198.6	220.9	223.9	-200.98
Ph ₁ -As-CuO	231.3	229.8	208.2	240.7	-305.27
Ph ₂ -As-CuO	218.8	216.4	209.8	245.0	-288.45
Ph ₃ -As-CuO	212.9	212.3	209.6	256.8	-290.32

3 结论

(1) 在比表面积为 $459.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均孔径为 103 \AA 、孔容为 $1.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ 及室温条件下, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 作为载体对大庆常顶油品的脱砷能力甚小。

(2) 当以 Cu 物种为活性组分,负载量为 10% 担载于 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 上之后, Cu^{2+} 探针针对不同形式的有机砷产生了吸附性能,其中对大于 135°C 蒸馏切分馏段的大庆常顶油品吸附效果达到了相对最佳值,脱除率为 79.06%。

(3) 主要以 R—As 存在于油品中的砷化物,随着 R 碳原子数目的增加, Cu^{2+} 对其表现出越强的吸附性能,脱除效果越好,因此在实际生产中,不同油品的砷形式组成的差异性会给脱砷效果带来根本影响。

参考文献

[1] 李建龙,张长远.介孔分子筛集砷材料的制备与表征[J].化工进展,2010,29(3):0579-0584.
[2] 王定博,袁霞光,冷冰,等.脱砷剂研究进展[J].化工进展,

2002,21(1):0017-0020.

- [3] 蔡展,麦永懿,曹育才.脱砷剂研究进展[J].精细石油化工进展,2004,5(2):0019-0022.
[4] 孙建平,缪应蒙,曹相春.基于密度泛函理论研究掺杂 Pd 石墨烯吸附 O_2 及 CO [J].物理学报,2013,62(3):0363011-0363016.
[5] 曹育才,李猷.液态石油烃的脱砷及砷化物与亚铜探针的相互作用[J].物理化学学报,2009,25(8):1495-1503.
[6] 黄佩佩,孙和云,樊佳妮,等. $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 纳米颗粒混合体系表面的酸碱性质及其对重金属离子的吸附行为[J].物理化学学报,2012,28(6):1425-1531.
[7] 冯坚,高庆福,武纬,等.硅含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 气凝胶结构和性能的影响[J].无机化学学报,2009,25(10):1758-1773.
[8] 亢丽娜,郭江渊,张鸿喜,等. $\text{Ni}/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在水相加氢体系中的活性及稳定性研究[J].分子催化,2014,28(2):0119-0126.
[9] Jiang Zhouqing, Yang Jing, Ma Hongwen, et al. Reaction behaviour of Al_2O_3 and SiO_2 in high alumina coal fly ash during alkali hydrothermal process[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2015, (25): 2065-2072.
[10] 张普敦,许国旺,魏复盛.砷形态分析方法进展[J].分析化学,2001,29(8):971-977.
[11] 徐伟池,倪术荣,方磊,等.临氢脱砷技术机理及进展[J].炼油与化工,2017,28(5):0004-0007.
[12] Yusuke Yamada, Shinya Shikano, Shunichi Fukuzumi, et al. Ni-Cu alloy nanoparticles loaded on various metal oxides acting as efficient catalysts for photocatalytic H_2 evolution[J]. RSC Adv, 2015, 5:44912-44919.
[13] Linga Reddy P, Arundhathi R, Diwan S Rawat, et al. Cu(0) @ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ NPs: An efficient reusable catalyst for the cross coupling reactions of aryl chlorides with amines and anilines[J]. RSC Adv, 2015, 5:92121-92127.
[14] Long Yan, Liu Shimin, Fe Yuqing, et al. Nano CuO/ZSM-5 zeolite as a green and efficient catalyst for dehydration of 1,4-butanediol to tetrahydrofuran[J]. Sci China Chem, 2017, 60(7):964-969.
[15] 石川达雄,安部郁夫.吸附科学[D].北京:化学工业出版社,2005.
[16] 邱发礼.固体催化剂孔结构的选择[J].石油化工,1979,6(5):329-338.
[17] 辛勤,徐杰.现代催化化学[D].北京:科学出版社,2016.
[18] Bal K.Puri, Kurt J.Irgolic. Determination of arsenic in crude petroleum and liquid hydrocarbons[J]. Environmental Geochemistry & Health, 1989, 11(3-4):95-99.
[19] 周锦霞,张永春,郭新闻,等.从头算研究金属离子及其价态对 CO 络合吸附性能的影响[J].大连理工大学学报,2006,46(2):175-178.
[20] Wang Ping, Yang Bo. Influence of surface strain on activity and selectivity of Pd-based catalysts for the hydrogenation of acetylene: A DFT study[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, (39): 1493-1499.
[21] Alcamí M, Mó O, Yáñez M. Computational chemistry: A useful (sometimes mandatory) tool in mass spectrometry studies[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2010, 20(4):195. ■