

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АКТИВАЦИИ ВОДОРОДА НА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦАХ MoS<sub>2</sub> В УСЛОВИЯХ ГИДРОКОНВЕРСИИ

© 2018 г. Х. М. Кадиев<sup>1</sup>\*, А. М. Гюльмалиев<sup>1</sup>, М. Х. Кадиева<sup>1</sup>, С. Н. Хаджиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: kadiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 17.11.2017 г.

Квантово-химическим методом функционала плотности DFT с гибридным функционалом B3LYP/dgdzvp в кластерном приближении смоделирован механизм реакции активации молекулы водорода при взаимодействии с поверхностью наноразмерных частиц катализатора гидроконверсии MoS<sub>2</sub>. В качестве структурных моделей наноразмерных частиц катализатора рассмотрены два кластера: Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>. Показано, что первичным актом взаимодействия молекулярного H<sub>2</sub> с поверхностью катализатора является хемосорбция атомов водорода на атоме молибдена с разрывом связи H–H. Найдены локальные минимумы полной электронной энергии комплексов при хемосорбции атомов водорода на атомы Mo и S и энергии переходного состояния между локальными минимумами. Установлено, что по устойчивости комплексы [Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>...H<sub>2</sub>] образуют ряд: [...MoH<sub>2</sub>] > [(S)H... (S)H] > [(Mo)H... (S)H] > [(Mo)H... (Mo)H] > [...SH<sub>2</sub>].

**Ключевые слова:** гидроконверсия, наночастицы, дисульфид молибдена, водород, хемосорбция, квантово-химический анализ.

**DOI:** 10.1134/S002824211804010X

При гидрогенизационной переработке тяжелого нефтяного сырья особенно важны разработка и применение наногетерогенных каталитических систем для эффективного осуществления реакций гидрогенолиза химических связей различной природы. В работах [1, 2] предложен новый подход к синтезу катализатора на основе дисульфида молибдена без применения носителей, суть которого заключается в том, что наноразмерные частицы катализатора формируются непосредственно в углеводородной среде (*in situ*) образуя суспензионную “наногетерогенную” систему с размером кластеров 10–250 нм, состоящих из частиц дисперсной фазы 0.5–10 нм. Представляет интерес установление зависимости каталитических свойств таких систем от различных факторов: размера и геометрической конфигурации, состава кристаллической фазы, характеристик электрофильных и нуклеофильных активных центров на поверхности частицы.

Следует отметить, что в литературе больше внимания уделяется изучению структуры и физических свойств отдельных кристаллических фаз дисульфида Mo из-за значимости их для техники [3]. Каталитические свойства MoS<sub>2</sub> широко исследованы на примере использования нанесенных на носитель катализаторов в гетерогенном

катализе, в основном, в реакциях гидроочистки нефтяных фракций [4].

В работе [5] по результатам термодинамических расчетов равновесного состава сульфидов молибдена установлено, что в зависимости от соотношения S/Mo в широком диапазоне температур в различных соотношениях образуются стехиометрические формы: MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>3</sub> и Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. При температуре 350–450°C и мольном соотношении S/Mo более 2.5 в равновесной системе преобладает MoS<sub>2</sub>.

Реакция активации водорода при взаимодействии молекулярного водорода с катализатором является одной из основных стадий реакций процесса гидрогенизационной переработки тяжелого сырья. Данная работа посвящена исследованию методом квантовой химии в кластерном приближении реакции активации молекулы водорода на поверхности катализатора MoS<sub>2</sub>.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Выбор кластеров, моделирующих структуру наночастиц катализатора MoS<sub>2</sub>.** Структуру кластеров выбрали исходя из экспериментальных рентгенографических данных MoS<sub>2</sub> [5]. Согласно этим данным:

–  $\text{MoS}_2$  имеет слоистую структуру, где каждый слой в свою очередь состоит из трех плоскостей типа “сендвич”, на которых расположены атомы только одного сорта:  $\text{S-Mo-S}$  и один атом молибдена окружен шестью атомами серы;

– внутри одного слоя атомы  $\text{Mo}$  и  $\text{S}$  связаны прочной ковалентной связью, а слои между собой – слабыми силами Ван-дер-Ваальса;

– по форме координации атома  $\text{Mo}$  внутри одного слоя и относительного расположения слоев между собой  $\text{MoS}_2$  образует различные кристаллические структуры, основные из них – термодинамически стабильная 2H-фаза, координация атома  $\text{Mo}$  – тригональная призма, и метастабильная 1T фаза с тригональной симметрией, координация атома  $\text{Mo}$  – октаэдрическая, которые отличаются по сдвигу плоскостей [5].

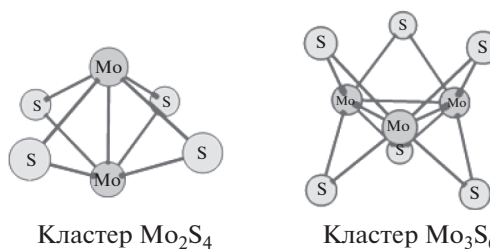
**Квантово-химические расчеты** электронной структуры комплексов кластеров с водородом проводились в пакете программ GAMESS [8] методом функционала плотности DFT (density functional theory) с гибридным функционалом B3LYP (Becke, Lee, Yang, Parr) в базисах dgdzvp (DGauss double-zeta valence polarized). Энергию переходных состояний между локальными минимумами системы катализатор + водород оценивали по методу квадратичного транзита QST3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В реакционной среде форма кристаллитов и концентрация активных центров может сильно меняться в зависимости от химического потенциала среды [3]. Согласно данным [4] в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в среде меняется кристаллическая форма  $\text{MoS}_2$ : при низкой концентрации преимущественно образуется гексагональная форма, а при высокой – тригональная.

Как показано в работах [6, 7], кристаллические структуры  $\text{MoS}_2$  отличаются по электронной структуре, следовательно, и по каталитическим свойствам.

При выборе структурных моделей принимали во внимание необходимость соответствия моделей по стехиометрическому составу  $\text{Mo}_n\text{S}_{2n}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). При этом в зависимости от  $n$  характерные параметры наночастицы, такие как межатомные расстояния, энергии молекулярных орбит, распределение электронной плотности на атомах и т.д., должны приближаться к равновесным значениям. Можно предположить, что из-за малого размера молекулы водорода увеличение размера кластера не сильно скажется на величине ее энергии взаимодействия с катализатором. Основываясь на вышесказанном, исследовали электронную структуру и свойства двух небольших кластеров  $\text{Mo}_2\text{S}_4$  и  $\text{Mo}_3\text{S}_6$ , структуры которых приведены ниже:



Квантово-химические расчеты электронной структуры кластеров проводили методом [8], который применим для систем, содержащих атомы переходных металлов. Расчеты проводили в приближении “супермолекулы” с оптимизацией всех геометрических параметров системы “кластер + молекула” без ограничения на симметрию. Чтобы идентифицировать стационарные точки как минимум энергии проводили анализ колебательных частот.

Исследовали профиль поверхности потенциальной энергии реакции гомолитического разложения молекулы водорода  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$  на поверхности кластера. Зондированием атомов водорода на разных атомах кластера, таких как  $[\text{MoH}_2]$ ,  $[\text{SH}_2]$ ,  $[\text{MoH}\cdots\text{MoH}]$ ,  $[\text{MoH}\cdots\text{SH}]$  и  $[\text{SH}\cdots\text{SH}]$ , находили локальные минимумы энергии Хартри–Фока ( $E_{\text{XF}}$ ) комплексов, а также энергию переходного состояния (ПС) между отдельными локальными минимумами. Переходное состояние определяли по методу квадратичного транзита QST3.

В табл. 1 приведены значения энергии Хартри–Фока ( $E_{\text{XF}}$ ), а также энергии системы при температуре 0 К  $E(0)$  для исследованных комплексов:  $E(0) = E_{\text{XF}} + E(0)_{\text{vib}}$ , где  $E(0)_{\text{vib}}$  – энергии нулевых колебаний системы.

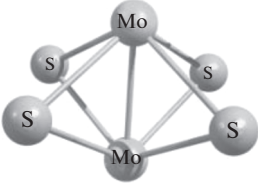
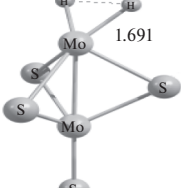
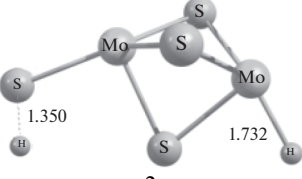
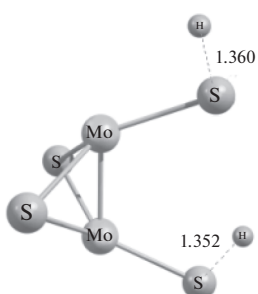
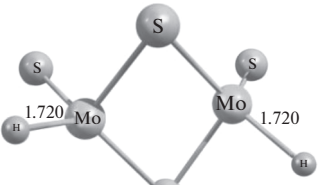
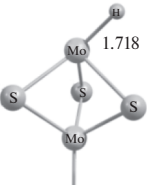
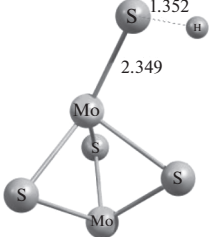
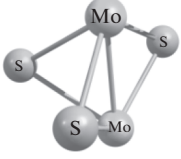
Каталитические свойства  $\text{MoS}_2$  в различных реакциях деструктивной гидрогенизации высокомолекулярных углеводородов наряду с другими факторами будут зависеть от энергии адсорбции атомов водорода на поверхности катализатора. Результаты квантово-химических расчетов показали, что при взаимодействии молекулы  $\text{H}_2$  с поверхностью катализатора адсорбция ее на атоме  $\text{Mo}$  энергетически наиболее выгодна. Так, по реакции:  $\text{Mo}_2\text{S}_4 + \text{H}_2 = [\text{Mo}_2\text{S}_4\cdots\text{H}_2]$  по данным табл. 1 для  $E_{\text{XF}}$  имеем:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{XF}} &= -9548.2965 + 1.17616 + 9546.9955 = \\ &= -0.12484 \text{ а. е.} = -78.3 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Таким образом, в данном случае реакция образования комплекса атомов водорода на атоме молибдена является экзотермической, а величины  $E_{\text{XF}}$  и  $E(0)$  составляют  $-78.3$  и  $-75.3$  ккал/моль соответственно.

Как видно из данных табл. 1(2), при образовании комплекса сильно меняется геометрия самого кластера и расстояние между атомами водорода увеличивается с равновесного  $0.741 \text{ \AA}$  в молеку-

**Таблица 1.** Энергии комплексов кластера  $\text{Mo}_3\text{S}_6$  с молекулой водорода (1 а. е. = 627.5095 ккал/моль, цифры на рисунках указывают на величину длины связи между атомами в Å)

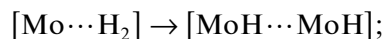
 <p>1 <math>E_{\text{XF}} = -9546.9955</math> а. е. <math>E(0) = -9546.9883</math> а. е.</p>	 <p>2 <math>E_{\text{XF}} = -9548.2965</math> а. е. <math>E(0) = -9548.2743</math> а. е.</p>	 <p>3 <math>E_{\text{XF}} = -548.2896</math> а. е. <math>E(0) = -9548.2672</math> а. е.</p>
 <p>4 <math>E_{\text{XF}} = -9548.3269</math> а. е. <math>E(0) = -9548.3045</math> а. е.</p>	 <p>5 <math>E_{\text{XF}} = -9548.3407</math> а. е. <math>E(0) = -9548.3194</math> а. е.</p>	 <p>6 <math>E_{\text{XF}} = -9547.7136</math> а. е. <math>E(0) = -9547.6992</math> а. е.</p>
 <p>7 <math>E_{\text{XF}} = -9547.6832</math> а. е. <math>E(0) = -9547.6683</math> а. е.</p>	 <p>8 <math>E_{\text{XF}} = -9148.8559</math> а. е. <math>E(0) = -9148.8499</math> а. е.</p>	<p><math>\text{H}_2</math> <math>E_{\text{HF}} = -1.17616</math> а. е. <math>E(0) = -1.1660</math> а. е.</p>

ле  $\text{H}_2$  до 1.698 Å в комплексе с кластером, что может быть обусловлено разрывом связи Н–Н и вероятностью миграции атома водорода между атомами Мо или S кластера дисульфида молибдена. Наиболее выгодные положения локализации водорода на кластере  $\text{Mo}_2\text{S}_4$  оценивали по энергии адсорбции. В табл. 1 структуры (3–5) приведены энергетические характеристики комплексов с зондированием атомов водорода на атомах Мо или S кластера  $\text{Mo}_2\text{S}_4$ . Результаты расчетов показывают, что разность энергий  $E(0)$  наиболее устойчивого положения  $[\text{MoH}\cdots\text{MoH}]$  и наименее устойчивого положения  $[\text{MoH}\cdots\text{SH}]$  существенна и составляет  $\Delta E(0) = -32.8$  ккал/моль. В целом, по устойчивости комплексы образуют ряд:  $[\text{MoH}\cdots\text{MoH}] > [\text{SH}\cdots\text{SH}] > [\text{MoH}_2] > [\text{MoH}\cdots\text{SH}]$ .

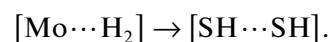
Для установления характера миграции атомов водорода на поверхности кластера построен профиль поверхности потенциальной энергии реак-

ций перехода водорода от комплекса  $[\text{Mo}\cdots\text{H}_2]$  к другим, отличающимся положением атомов водорода на поверхности кластера. На рис. 1 приведены профили поверхности потенциальной энергии вдоль координат реакций между следующими комплексами:

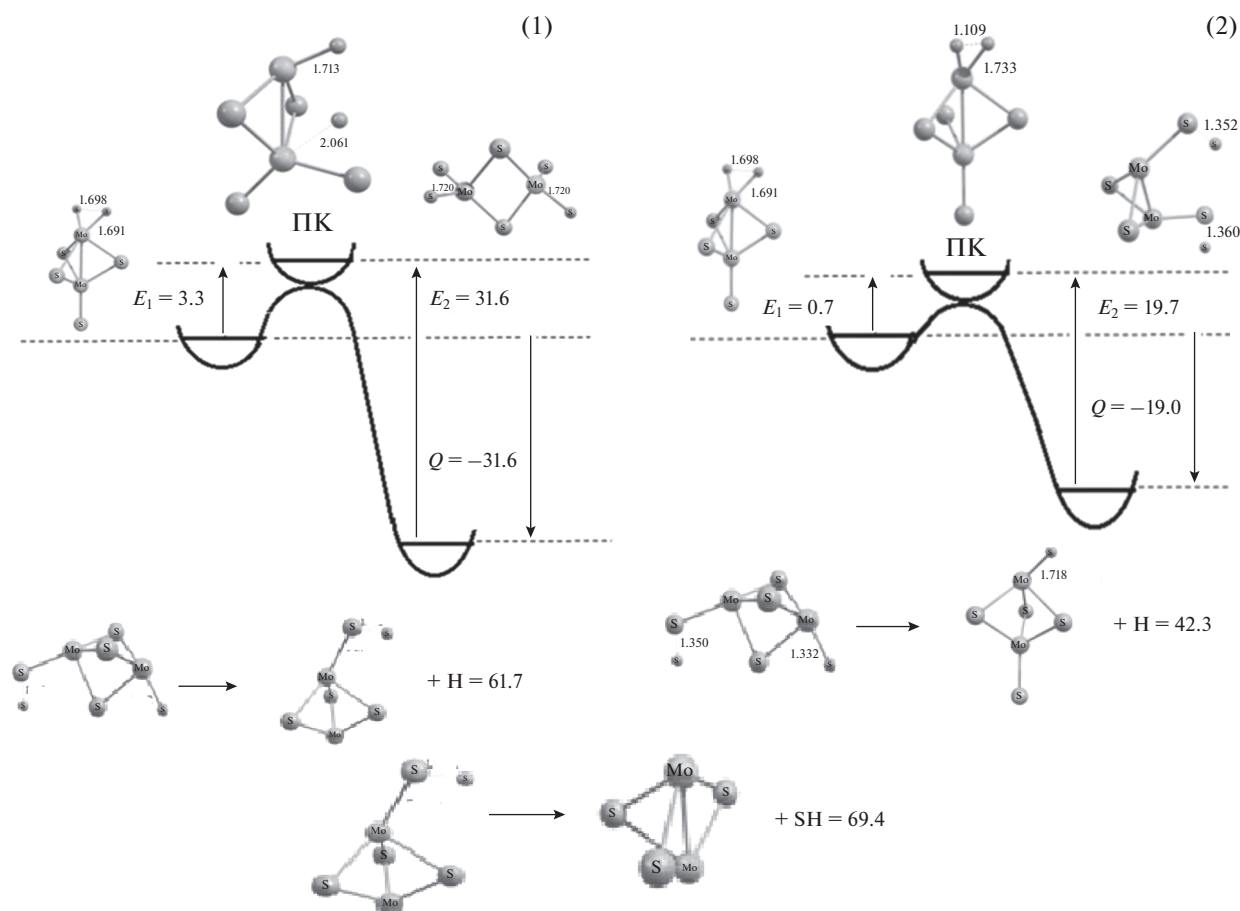
– реакция миграции одного атома водорода на другой атом молибдена



– реакция миграции обоих атомов водорода на атомы серы.



Расчетные значения энергий  $E_{\text{XF}}$  и  $E(0)$  для рассмотренных комплексов приведены в табл. 1. Как видно из данных рис. 1, значения энергии ( $E_1$ ) активации прямых реакций миграции водорода от атома Мо к другому атому Мо и к атомам



**Рис.1.** Профиль поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакций между двумя комплексами  $[\text{Mo}_2\text{S}_4 \cdots \text{H}_2]$ : 1) атомы водорода зондированы на атомах молибдена; 2) атомы водорода зондированы на атомах молибдена и серы.

S небольшие и составляют 3.3 и 0.7 ккал/моль. Обе реакции являются экзотермическими, с тепловым эффектом  $-28.3$  и  $-19.0$  ккал/моль соответственно. Следовательно, можно заключить, что, судя по энергетическим характеристикам комплекс  $[(\text{S})\text{H} \cdots (\text{S})\text{H}]$  легче отдает водород и должен быть более активным в реакциях гидрирования, чем комплекс  $[\text{Mo} \cdots \text{H}, \text{Mo} \cdots \text{H}]$ . Подтверждением этому является, также то, что значения энергии гомолитического разрыва связей  $\text{Mo}-\text{H}$  и  $\text{S}-\text{H}$  в комплексе  $[\text{Mo} \cdots \text{H}, \text{S} \cdots \text{H}]$  составляют 61.7 и 42.3 ккал/моль соответственно (рис. 1).

В этой связи, интересно отметить результаты работы [6], где квантово-химическим методом функционала плотности исследованы электронные структуры монослоев кристаллических фаз 2Н и 1Т. Зондированием разных участков поверхности монослоев показано, что функциональные группы  $\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{CF}_3, -\text{OCH}_3,$  и  $-\text{NH}_2$  предпочтительно адсорбируются на атомах S с образованием ковалентных связей. При этом энергия адсорбции на монослой кристаллической фазы 1Т намного выше, чем на 2Н. Фаза 1Т ста-

новится более устойчивой, чем фаза 2Н. С увеличением размера кластера, с одной стороны, можно проследить эти изменения, с другой — более корректно моделировать отличительные свойства кристаллических фаз 1Т и 2Н, что очень важно для понимания каталитической активности наноразмерных частиц катализатора. С этой целью, для сравнительного анализа, в табл. 2 приведены результаты расчета электронной структуры комплексов кластера  $\text{Mo}_3\text{S}_6$  с молекулой водорода.

В табл. 2 структура 1 метастабильна и при минимуме энергии имеет одну колебательную частоту с отрицательным значением. Однако, после хемосорбции молекулы водорода (структура 2) при минимуме энергии все колебательные частоты имеют положительные значения.

По данным табл. 2 вычислены тепловые эффекты  $\Delta E_{\text{XF}}$  и  $\Delta E(0)$  реакции  $\text{Mo}_3\text{S}_6 + \text{H}_2 \rightarrow [\text{Mo}_3\text{S}_6 \cdots \text{H}_2]$ . Результаты расчета приведены в табл. 3.

Из приведенных данных следует, что энергетически наиболее выгодна реакция (1), когда

Таблица 2. Энергии комплексов кластера  $\text{Mo}_3\text{S}_6$  с молекулой водорода

<p>1</p> <p><math>E_{\text{HF}} = -14320.7228795</math> а. е. <math>E(0) = -14320.711341</math> а. е.</p>	<p>2</p> <p><math>E_{\text{HF}} = -14321.8162481</math> а. е. <math>E(0) = -14321.791120</math> а. е.</p>	<p>3</p> <p><math>E_{\text{HF}} = -14320.8228712</math> а. е. <math>E(0) = -14320.809618</math> а. е.</p>
<p>4</p> <p><math>E_{\text{HF}} = -14321.4145708</math> а. е. <math>E(0) = -14321.394786</math> а. е.</p>	<p>5</p> <p><math>E_{\text{HF}} = -14322.0076654</math> а. е. <math>E(0) = -14321.979337</math> а. е.</p>	<p>6</p> <p><math>E_{\text{HF}} = -14321.9651183</math> а. е. <math>E(0) = -14321.938323</math> а. е.</p>
<p>7</p> <p><math>E_{\text{HF}} = -14321.9440736</math> а. е. <math>E(0) = -14321.916993</math> а. е.</p>	<p>8</p> <p><math>E_{\text{HF}} = -14321.9868517</math> а. е. <math>E(0) = -14321.959099</math> а. е.</p>	<p>9</p> <p><math>E_{\text{HF}} = -14321.93509</math> а. е. <math>E(0) = -14321.90917</math> а. е.</p>

оба атома водорода связаны с одним атомом молибдена. Как видно из табл. 3, и в этом случае реакция образования комплекса  $[(\text{S})\text{H}\cdots(\text{S})\text{H}]$  (реакция (IV)), термодинамиче-

ски более вероятна, чем комплекса  $[(\text{Mo})\text{H}\cdots(\text{Mo})\text{H}]$  (реакция (II)).

Из табл. 2(3) и 2(9) следует, что в случае когда молекула  $\text{H}_2$  зондируется на одном атоме серы

Таблица 3. Тепловые эффекты реакций  $\text{Mo}_3\text{S}_6 + \text{H}_2 \rightarrow [\text{Mo}_3\text{S}_6\cdots\text{H}_2]$ 

Исходные реагенты	№ реакции	Положения зондирования атомов водорода в комплексе	Энергия реакции $\Delta E_{\text{HF}}$ , ккал/моль	Энергия реакции $\Delta E(0)$ , ккал/моль
$\text{Mo}_3\text{S}_6 + \text{H}_2$	(I)	$[(\text{Mo})\text{H}_2]$	-5.4	-2.3
	(II)	$[(\text{Mo})\text{H}\cdots(\text{Mo})\text{H}]$	22.8	36.8
	(III)	$[(\text{Mo})\text{H}\cdots(\text{S})\text{H}]$	9.6	23.4
	(IV)	$[(\text{S})\text{H}\cdots(\text{S})\text{H}]$	-4.1	10.4
	(V)	$[\text{SH}_2]$	28.4	41.7

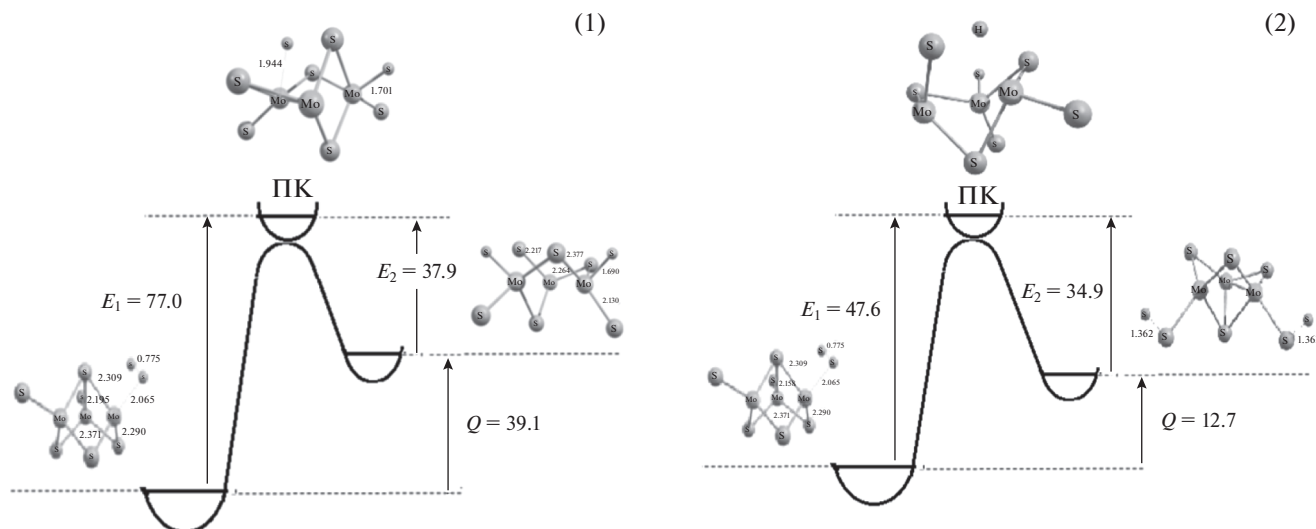


Рис. 2. Профиль поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакций между двумя комплексами  $[Mo_3S_6 \cdots H_2]$ : 1)  $[MoH_2] \rightarrow [MoH \cdots MoH]$ ; 2)  $[MoH_2] \rightarrow [SH \cdots SH]$ .

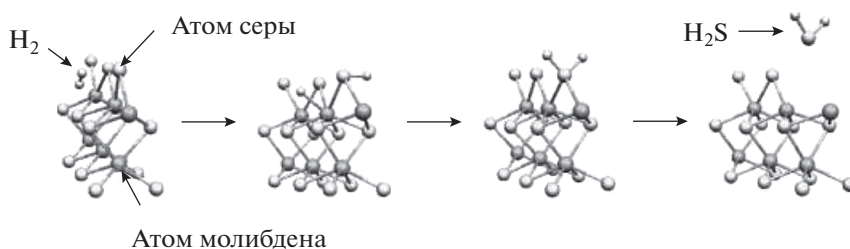
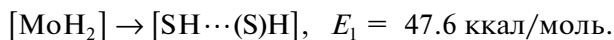
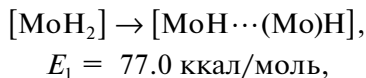


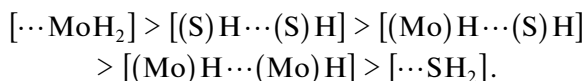
Рис. 3. Реакция разложения комплекса  $[Mo \cdots (S)H_2]$  с образованием анионной вакансии [10].

$[SH_2]$ , то образуется молекула  $H_2S$ , и она удаляется от кластера. Однако, согласно данным табл. 3 реакция  $Mo_3S_6 + H_2 \rightarrow Mo_3S_5 \cdots H_2S$  эндотермична и энергетически затруднена.

На рис. 2 приведены профили поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакций миграции атомов водорода в комплексе  $[Mo_3S_6 \cdots H_2]$ :



Следовательно, также как и в случае комплекса  $[Mo_2S_4 \cdots H_2]$ , в комплексе  $[Mo_3S_6 \cdots H_2]$ , перемещение атомов водорода к атомам серы энергетически более выгодно, чем локализация их на атомах молибдена. По значениям энергий  $E_{HF}$  и  $E(0)$ , приведенных в табл. 2 и 3, рассмотренные комплексы  $Mo_3S_6$  по устойчивости образуют ряд:



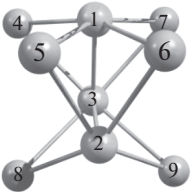
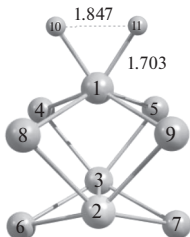

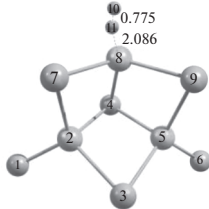
Интересно отметить результаты работы [8] по исследованию взаимодействия молекулы водорода

с кластером  $MoS_2$ , где на основе квантово-химических расчетов по методу функционала плотности (DFT) установлено, что водород адсорбируется как на атомы молибдена, так и на атомы серы. Однако, во втором случае водород с поверхности катализатора удаляет серу в виде сероводорода с образованием анионных вакансий. По устойчивости комплексы образуют следующий ряд:  $[MoH_2] > [MoH \cdots SH] > [\cdots SH_2]$ .

Авторы [10, 11] делают вывод о том, что комплекс  $[Mo \cdots (S)H_2]$  разлагается с выделением  $H_2S$  и образованием анионных вакансий на поверхности кластера (рис. 3).

В [9] отмечено, что, при высоком давлении водорода и сероводорода реакция  $[Mo \cdots SH_2] \rightleftharpoons H_2S + [Mo \cdots]$  обратимая. Как показано выше, реакция адсорбции молекулы водорода на атоме серы катализатора эндотермическая, с тепловым эффектом 41.7 ккал/моль и термодинамически наименее вероятна и практически не может осуществляться. По результатам проведенных нами термодинамических расчетов равновесного состава реакции  $Mo + 2H_2S \rightleftharpoons MoS_2 + 2H_2$  при температуре  $T = 420^\circ C$  и давлении  $P = 7 \text{ МПа}$ , энергия Гиббса составляет  $\Delta G = -37 \text{ ккал/моль}$ . Согласно этим

**Таблица 4.** Сравнительный анализ зарядов на атомах и уровней энергии кластеров  $\text{Mo}_3\text{S}_6$ , моделирующих структуру кристаллических фаз  $2\text{H-MoS}_2$  и  $1\text{T-MoS}_2$ 

<b>2H-MoS<sub>2</sub></b>		
1. Mo +0.241145 2. Mo +0.242185 3. Mo +0.320055 4. S -0.146507 5. S -0.108681 6. S -0.108681 7. S -0.146507 8. S -0.146504 9. S -0.146504		1. Mo -0.139184 2. Mo +0.211946 3. Mo +0.211946 4. S -0.067141 5. S -0.067143 6. S -0.084524 7. S -0.084524 8. S -0.067143 9. S -0.067141 10. H +0.076454 11. H +0.076454
$E_n = -6.67$ эВ $E_{n+1} = -4.41$ эВ $\Delta E = 2.26$ эВ; $\chi = 128$ ккал/моль; $\eta = 26$ ккал/моль		$E_n = -6.40$ эВ $E_{n+1} = -4.90$ эВ $\Delta E = 1.50$ эВ; $\chi = 130$ ккал/моль; $\eta = 56$ ккал/моль
<b>1T-MoS<sub>2</sub></b>		
1. S -0.148384 2. Mo +0.138087 3. S -0.063651 4. S -0.012306 5. Mo +0.138085 6. S -0.148388 7. S -0.076324 8. Mo +0.249292 9. S -0.076410		1. S -0.154258 2. Mo +0.136752 3. S -0.047584 4. S -0.007549 5. Mo +0.136752 6. S -0.154258 7. S -0.085375 8. Mo +0.163397 9. S -0.085375 10. H +0.029975 11. H +0.067522
$E_n = -6.42$ эВ $E_{n+1} = -4.61$ эВ $\Delta E = 1.81$ эВ; $\chi = 127$ ккал/моль; $\eta = 21$ ккал/моль		$E_n = -6.33$ эВ $E_{n+1} = -4.24$ эВ $\Delta E = 2.09$ эВ; $\chi = 122$ ккал/моль; $\eta = 24$ ккал/моль

данным, высока вероятность заполнения анионной вакансии сероводородом из газовой фазы.

Выше рассматривался гомолитический разрыв  $\text{H-N}$ -связи. Однако, неравномерность распределения зарядов на атомах катализатора может привести к поляризации электронной плотности на атомах в молекуле  $\text{H}_2$  и к ее гетеролитическому распаду. В этом случае механизм гидрирования будет другой. Величины зарядов на атомах определяют основно-кислотные свойства активных центров на поверхности катализатора. В кластерах  $\text{Mo}_n\text{S}_{2n}$  малликеновские эффективные заряды на атомах Mo и S распределены как  $\text{Mo}_n^{+\delta}-\text{S}^{-\delta}$ , где величина заряда  $\delta$  зависит от размера и геометри-

ческой формы кластера. В катализаторе  $\text{MoS}_2$  атом  $\text{Mo}^{+\delta}$  являются слабыми льюисовскими кислотными центрами, благоприятными для нуклеофильного присоединения ( $\text{H}^-$ ,  $\text{R}^-$ ,  $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$ ) и  $\text{S}^{-\delta}$ -льюисовскими основными центрами – для электрофильного присоединения ( $\text{H}^+$ ,  $\text{R}_3\text{C}^+$ ).

В табл. 4 приведены малликеновские эффективные заряды на атомах в кластере  $\text{Mo}_3\text{S}_6$ . Например, заряды на атомах кластера  $2\text{H-MoS}_2$  распределены как:  $\text{Mo}^{+0.234}\text{S}^{-0.234}$ . После хемосорбции  $\text{H}_2$  на атоме Mo, электронная плотность от молекулы  $\text{H}_2$  перемещается к атому Mo и его заряд становится отрицательным.

**Таблица 5.** Электронная структура и энергии разложения молекул  $H_2$ ,  $H_2^{-1}$ ,  $H_2^{+1}$  на атомы

Электронная структура	Реакции разложения
$H_2$ : $E(0) = -1.166007$ а. е.; $R = 0.74$ Å	$H_2 \rightarrow 2H$ ; $\Delta E(0) = 103.5$ ккал/моль
$H_2^{-1}$ : $E(0) = -1.021627$ а. е.; $R = 1.62$ Å	$H_2 \rightarrow H^+ + H^-$ ; $\Delta E = 438.1$ ккал/моль
$H_2^{+1}$ : $E(0) = -0.594355$ а. е.; $R = 1.11$ Å	$H_2^+ \rightarrow H^+ + H$ ; $\Delta E = 58.9$ ккал/моль
	$H_2^- \rightarrow H^- + H$ ; $\Delta E = 33.4$ ккал/моль

В табл. 4 приведены энергии верхней занятой  $E_n$  и нижней вакантной  $E_{n+1}$  молекулярных орбиталей кластеров и их комплексов с водородом, а также значения индексов абсолютной электроотрицательности  $\chi$ , характеризующей способность молекулы притягивать к себе электронную плотность:

$$\chi = -1/2(E_n + E_{n+1})$$

и индекса жесткости молекулы  $\eta$ , которая характеризует стабильность системы, препятствующую ее изменению [12]

$$\eta = -\frac{1}{2}(E_n - E_{n+1}).$$

Индексы абсолютной электроотрицательности  $\chi$  кластеров  $2H-MoS_2$  ( $\chi = 128$  ккал/моль) и  $1T-MoS_2$  ( $\chi = 127$  ккал/моль) близки, однако в случае их комплексов с водородом наиболее электроотрицателен комплекс с  $2H-MoS_2$  ( $\chi = 130$  ккал/моль). Индекс жесткости  $\eta$  у кластера фазы  $2H-MoS_2$  и его комплекса с водородом больше, чем у фазы  $1T-MoS_2$ , а это означает, что фаза  $2H-MoS_2$  относительно более стабильна.

В табл. 5 приведены энергетические характеристики нейтральной молекулы  $H_2$ , ее анион ( $H_2^{-1}$ )- и катион ( $H_2^{+1}$ )-радикалов. Наименьшую энергию разложения при наибольшем межатомном расстоянии между атомами водорода, имеет анион-радикал  $H_2^-$  ( $\Delta E = 33.4$  ккал/моль,  $R = 1.62$  Å), по сравнению с катион-радикалом ( $H_2^+$ ) ( $\Delta E = 58.9$  ккал/моль,  $R = 1.11$  Å). Заряженные молекулы более склонны к гетеролитическому распаду. В термических процессах гетеролитический распад молекулы  $H_2$  невозможен ( $\Delta E = 438.1$  ккал/моль).

Таким образом, в результате квантово-химического моделирования взаимодействия молекулы водорода с поверхностью катализатора, в кластерном приближении, установлено:

– первым актом реакции взаимодействия молекулярного водорода с поверхностью катализатора  $MoS_2$  является его хемосорбция на атоме  $Mo$  с разрывом  $H-H$ -связи;

– атомы водорода могут мигрировать по поверхности катализатора по локальным минимумам энергии комплексообразования благодаря низким значениям энергиям перехода между ними;

– по энергетической устойчивости комплексы  $[Mo_3S_6...H_2]$  образуют ряд:  $[...MoH_2] > [(S)H...((S)H)] > [(Mo)H...((S)H)] > [(Mo)H...((Mo)H)] > [...SH_2]$ , и каждый из них, с определенной долей вероятности, может выступать в качестве гидрирующего звена в процессе гидроконверсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта: RFMEFI60716X0148.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3. [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 3].
2. *Khadzhiev S.N., Khadiev Kh.M., Yampolskaya G.P., Khadieva M.Kh.* // Adv. Colloid and Interface Science. 2013. V. 197–198. P. 132.
3. *Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Мусеев И.К.* Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 4. С. 41.
4. *Lauritsen J.V., Bollinger M.V., Lægsgaard E., Jacobsen K.W., Norskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F.* // J. of Catalysis. 2004. V. 221. P. 510.
5. *Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Кадиева М.Х.* // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2. № 2. С. 1. [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 14. P. 1215].
6. *Tang Q., Jiang D.* // Chem. Mater. 2015. V.27. № 10. P. 3743.
7. *Song I., Park Ch., Choi H.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 7495.
8. *Granovsky A.A.* <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
9. *Старцев А.Н., Захаров И.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С. 579.
10. *Franck D., Paul J.-F., Veilly E., Qian E.W., Ishihara A., Payen E., Kabe T.* // App. Catalysis A: General 289. 2005. P. 51.
11. *Kogan V.M., Isagulians G.V.* // Catal. Today. 2008. 130. P. 243.
12. *Цирельсон В.Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов. 1-е изд. / М: Бином, 2010. 496 с.